This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06907058 3

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1865.

ERSTER BAND.

LEIPZIG 1865.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

VIER UND NEUNZIGSTER BAND.

Mit einer Holzschnittafel.

LEIPZIG 1865.

VERLAG VON *JOHANN* AMBROSIUS BARTH.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

Inhalt

des vier und neunzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite.

Beiträge zur Kenntniss des Indiums. Von Dr. Clemens Winkler 1

Untersuchungen über die Platinmetalle. Von W. Gibbs . 10

Ueber das fluorchromsaure Kali 13

Ueber einige Rhodangoldverbindungen 14

Beobachtungen über die Oxydationsstufen des Eisens und deren Verbindung mit Kieselsäure in den sauren Silicaten, angestellt am sogen. jüngeren Porphyr des Mühlberges bei Schwärtz unweit Halle an der Saale. Von H. Laspeyres 18

Ueber die Bedeutung der Kieselflusssäure für die chemische Analyse. Von F. Štolba 24

I. Ueber die Parathionsäure 42

II. Ueber Monosulfomilchsäure 45

III. Monosulfoäpfelsäure 47

Ueber die Darstellung und die Oxydationsproducte des Butylalkohols. Von C. A. Michaelson . . . 50

Seite.

XI. Notizen.

1. Parabansäure 57
2. Phloroglucin 58
3. Feldspath . . . . . —
4. Ueber die Calabar-Bohne 60
5. Directe Bildung des Formamids aus ameisensaurem Ammoniak 63
6. Acetonitrilbromür 64

Zweites Heft.

XII. Ueber das Morin, Maclurin und Quercitrin. Von H. Hlasiwetz und L. Pfaundler 65

XIII. Ueber die Citramalsäure und Citraweinsäure . . . 106

XIV. Ueber Ericinon, Arbutin und Chinasäure 109

XV. Synthese der Milchsäure 110

XVI. Chemische Notizen. Von Franz Štolba in Prag.

1) Kupfer im Biere 111
2) Zur Kenntniss des Bleies 113
3) Analyse eines in den böhmischen Steinkohlen häufig vorkommenden Minerals 116
4) Analyse eines in Brauneisenstein verwandelten Eisennagels 117

XVII. Beitrag zur Bestimmung der Magnesia und der Alkalien. Von Dr. C. Rube in Freiberg . . . . . —

XVIII. Notizen.

1. Ueber das Verhalten einiger Metallsalze gegen unterschwefligsaures Natron 119
2. Anwendung des sauren Fluorkaliums zur Darstellung einiger Metalloxyde im völlig reinen Zustande 121
3. Ueber Trennung des Cers von Lanthan und Didym 123
4. Trennung der Oxyde des Cerits von der Beryll-, Ytter- und Thonerde und dem Eisenoxyd . . 124

Seite.

5. Krystallform der sauren weinsauren Salze des Cäsiums und Rubidiums 125
6. Ueber fractionirte Destillationen 126
7. Bildung von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia 127
8. Ueber einen gelben Farbstoff aus Rosanilin . . 128

Drittes Heft.

XIX. Studien über die Cemente. Von Dr. W. Heldt . . 129

XX. Ueber einige Mineralien der Chloritgruppe . . . 161

XXI. Ueber den Tephroit 165

XXII. Ein Meteorit aus Chile 167

XXIII. Zur Kenntniss der sogenannten Xanthokobaltverbindungen. Von C. D. Braun 169

XXIV. Notizen.

1. Ueber den färbenden Bestandtheil des blauen Forest Marmor's 188
2. Ueber das Vorkommen von Nickel in Blei und seine Gewinnung nach dem Pattinson'schen Process 189
3. Ueber die Wirkung von Brom und Jod auf Allylen —
4. Notiz über Schwefelwasserstoffentwickelung . . 191
5. Chilenische Mineralien 192

Viertes Heft.

XXV. Ueber ein vereinfachtes und richtigeres Verfahren, die Alkalien quantitativ zu bestimmen. Von Dr. Hugo Laspeyres in Heidelberg 193

Seite.

XXVI. Ueber das Atomgewicht des Thoriums und die Formel der Thorerde. Von M. Delafontaine . . . 197

XXVII. Studien über die Cemente. Von Dr. Heldt . . 202

XXVIII. Ueber ein neues Natronphosphat und das Vorkommen von Vanadinverbindungen in Sodalaugen. Von Rammelsberg 237

XXIX. Ueber cubische und hemiedrische Alaunkrystalle. Von Carl Ritter von Hauer 241

XXX. Ueber die Abscheidung des Mangans bei analytischen Arbeiten. Von Dr. C. Rube in Freiberg . . . 246

XXXI. Notizen.

1. Einige Derivate des Chlor- und des Bromacetyls. Von H. Gal 248
2. Ueber die Cyanwasserstoffsäure. Von Bussy und Buignet 251
3. Ueber das Digitalin 254
4. Anwendung von Oel zu hydraulischen Cementen . 255
5. Bildung von Pentathionsäure bei Zersetzung des Wassers durch Schwefel 256

Fünftes Heft.

XXXII. Beschreibung und Abbildung eines Apparates zur organischen Elementaranalyse. Von C. M. Warren 257

XXXIII. Ueber die Darstellung des Valeryls durch Einwirkung von Natrium auf baldriansaures Aethyl. Von J. Alfred Wanklyn 259

XXXIV. Ueber die Natur der zusammengesetzten Aether. Von J. Alfred Wanklyn 263

XXXV. Ueber die Wirkung von Kaliumsulfhydrat auf Essigäther. Von J. Alfred. Wanklyn 267

XXXVI. Ueber die Siedepunkte isomerer Aether von der Formel $C_nH_{2n}O_2$. Von Alfred Wanklyn . . 269

Seite.

XXXVII. Ueber eine neue Art der Darstellung von Anhydriden und Aethern. Von John Broughton . . 270

XXXVIII. Ueber Chlorbromäthylen. Von Hugo Müller . . 275

XXXIX. Ueber die Darstellung von Mono- und Bichloressigsäure. Von Hugo Müller 277

XL. Ueber die Wirkung von Brom auf Isopropylalkohol und Isopropyljodür. Von C. Friedel . . . 281

XLI. Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf Nitrotoluol und Nitronaphtalin. Von W. Jaworsky 283

XLII. Ueber die Krystallform homologer Körper. Von Hjortdahl 288

XLIII. Ueber die Cerit- und Gadolinitmetalle. Von M. Delafontaine 297

XLIV. Ueber Unterniobverbindungen. Von C. Marignac 304

XLV. Untersuchung der in den Cämentirkästen eingeschlossenen Gase. Von L. Cailletet 300

XLVI. Darstellung der Fettsäuren zur Kerzen- und Seifenfabrikation. Von H. Mège-Mouriès 310

Bemerkungen hierzu von Pelouze u. Chevreul . 313

XLVII. Notizen.

1. Notiz über die Einwirkung der Salzsäure auf Azobenzid. Von N. Zinin . . . 314
2. Analysen einer Bronze, eines scheinbar bearbeiteten Eisensteins und eines Eisenerzes aus den Knochenhöhlen des Périgord. Von A. Terreil . —
3. Ueber eine Eigenschaft des Schwefels . . . 316
4. Ueber freiwillige Veränderungen der Schiessbaumwolle. Von Ch. Blondeau . . . 317
5. Reduction der Metalle mittelst Zinkdampf . . 319
6. Langit, ein neues Mineral aus Cornwalles . . 320

Sechstes Heft.

XLVIII. Wirkung von Ammoniak auf Phosphorsulfochlorid. Von H. Gladstone und J. D. Holmes 321

XLIX. Dissociation des Kohlenoxyds, der schwefligen Säure, der Salzsäure und der Kohlensäure, und Zersetzung des Ammoniaks. Von H. Sainte-Claire Deville . 327

Seite

L. Ueber das Verschwinden brennbarer mit Sauerstoff gemengter Gase während der langsamen Verbrennung des Phosphors. Von Boussingault . . 33

LI. Ueber Chlorphosphorstickstoff und seine Zersetzungsproducte 34

LII. Ueber die Oxyde des Mangans 34

LIII. Ueber die Eigenschaften der Kieselsäure und anderer ähnlicher Kolloid-Substanzen. Von Th. Graham . 34

LIV. Ueber wolframsaure, fluowolframsaure und kieselwolframsaure Verbindungen. Von C. Marignac . . 35

LV. Ueber die Kieselwolframsäure. Von C. Marignac . 36

LVI. Notizen.

1. Ueber die Umwandlung inactiver Weinsäure in Traubensäure 38
2. Ueber eine neue Darstellungsweise für Benzoësäure. Von P. und E. Depoully 38
3. Ueber die Umwandlung des Stickoxyduls in Salpetersäure und Ammoniak. Von J. Persoz . 38
4. Ueber die Anwendung der Dialyse zur Auffindung giftiger Substanzen. Von O. Reveil . . 38

Siebentes Heft.

LVII. Ueber die unorganischen Bestandtheile des bayerischen Hopfens. Von C. Gilbert Wheeler . . . 38

LVIII. Ueber die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Arsen- und Antimonwasserstoff und Versuche zur Darstellung eines reinen Antimonwasserstoffs. Von Dr. Theodor Humpert 39

LIX. Volumetrische Bestimmung des Zinks in Erzen. Von Galletti 39

LX. Ueber die Zusammensetzung der Manganerze und das specifische Gewicht derselben und der Manganoxyde überhaupt. Von Rammelsberg 40

LXI. Ueber das kohlensaure Natronkali. Von Franz Štolba in Prag 40

Seite.

LXII. Ueber die Zusammensetzung des Guignet'schen Grüns. Von Scheurer-Kestner 415

LXIII. Ueber den Arsengehalt der käuflichen Salzsäure. Von A. Houzeau 417

LXIV. Ueber die flüchtigsten Bestandtheile des amerikanischen Steinöls. Von E. Ronalds 420

LXV. Identität von Methyl und Aethylwasserstoff . . . 426

LXVI. Einwirkung des Chlorjods auf einige organische Verbindungen 428

LXVII. Einwirkung des Baryts auf Korksäure und Azelainsäure 431

LXVIII. Zur Geschichte der Unterniob- und Diansäure. Von Fr. v. Kobell 433

LXIX. Ueber die leicht schmelzbaren Cadmiumlegirungen. Von Carl Ritter von Hauer 436

LXX. Notizen.

1) Einfache Gewinnungsweise des Selens aus dem Bleikammer-Schlamm der Schwefelsäure-Fabriken. Von Prof. Dr. Böttger 439

2) Ueber das Hochätzen von Zink und das Vergolden der hochgeätzten Stellen. Von Prof. Dr. Böttger 440

3) Synthese der Ameisensäure 442

4) Trennung von Kalium, Rubidium und Cäsium . —

5) Gewinnung von Indium 443

6) Ueber Ricinin, ein Alkaloid im Samen von Ricinus communis 444

7) Ueber die künstliche Darstellung von Pyridin aus Naphtalin. Von W. H. Perkin . . . 446

8) Ueber einige nichtgesättigte Verbindungen aus der Gruppe d. gemischten Aether. Von E. Reboul —

9) Formel des flüssigen Chlorcyans 448

Achtes Heft.

LXXI. Ueber eine neue Entstehungsweise der Trichlorphenylsäure. Von Dr. Max Vogel 449

LXXII. Ueber das Aethylenviolet. Von Dr. Max Vogel . 450

LXXIII. Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin und Anilinfarben. Von Dr. Max Vogel . . 453

Seite.

LXXIV. Reduction der Nitroverbindungen 467
LXXV. Ueber Hexylverbindungen 469
LXXVI. Vierbasig kohlensaurer Aether 470
LXXVII. Neue Bildungsweise der Malonsäure und Bernsteinsäure 472
LXXVIII. Bimethylacetal, ein Bestandtheil des Holzgeistes . 473
LXXIX. Ueber die Toluide und ihre Homologen. Von A. Riche und P. Berard 475
LXXX. Ueber die Xylochlörinsäure. Von Fordos . . 478
LXXXI. Ueber die Synthese der Ameisensäure. Von Berthelot 480
LXXXII. Ueber die Kalksaccharate. Von Boivin u. Loiseau 483
LXXXIII. Ueber Bleisaccharate. Von E. Boivin u. D. Loiseau 488
LXXXIV. Mineralanalysen. Von Prof. F. v. Kobell.
1. Ueber den Enargit von Coquimbo 489
2. Ueber den Stylotyp, eine neue Mineralspecies aus der Reihe der Schwefelkupferverbindungen . . 491
3. Ueber den Jollyt, eine neue Mineralspecies von Bodenmais im bayerischen Wald 495
LXXXV. Notizen.
1. Ueber das Albuminoidferment des Harns und die Function der Nieren. Von A. Béchamp . . 498
2. Ueber die Wirkung des Salmiaks und der Salzsäure auf Quecksilber. Von Pébal u. H. Sainte-Claire-Deville 499
3. Kleinere Mittheilungen. Von Robert Warington
1. Die Einwirkung von Ferridcyankalium auf Eisenoxydsalze 501
2. Die Löslichkeit von Magnesia in Alkalisalzen —
4. Ueber eine concentrirte Salzsoole aus Saltsprings, Neuschottland. Von How 502
5. Ueber die Oxydation des Kautschuks. Von J. Spiller —
6. Fibroferrit von Pallières 503
7. Einige neue Mineralien aus Cornwall . . . 504
8. Ueber das Thallium. Von Ed. Willm . . . 505
9. Kalicin (natürliches doppelt-kohlensaures Kali) . 506
10. Der erbsenförmige Limonit von Ivaro . . . 507
11. Ueber elektrolytisch dargestellten Sauerstoff . —
Berichtigungen zu Bd. 91, p. 296—316 . . . 508

I.

Beiträge zur Kenntniss des Indiums.

Von

Dr. **Clemens Winkler.**

Seit dem Sommer des Jahres 1863, wo die Herren Professoren Reich und Richter zu Freiberg in der dortigen Zinkblende ein neues Metall — das Indium — spectralanalytisch nachwiesen*), über dessen Gewinnung und Eigenschaften sie später ausführlichere Mittheilungen machten**), scheint sich, ausser den Entdeckern, Niemand mit dem näheren Studium des neuen, interessanten Metalles beschäftigt zu haben.

Der Grund hiervon mag wohl hauptsächlich darin liegen, dass die Gewinnung irgend wie erheblicher Mengen Indium zeither nicht allein mühsam, sondern auch kostspielig war, indem ausserordentliche Mengen Ammoniak dazu gehören, den Zinkgehalt einer Blende in Lösung und somit das Indium zur Abscheidung zu bringen.

Bis jetzt bildet die Freiberger Zinkblende das einzige, Jedermann zugängliche Material für die Darstellung des Indiums. Selbstverständlich besitzt auch das, aus solcher Blende erzeugte Zink einen geringen Indiumgehalt und es ist weit bequemer, dieses zur Gewinnung des neuen Metalles zu benutzen. Zur Zeit ist allerdigs die Zinkfabrication auf den Freiberger Hütten nicht im Gange, wird aber ohne Zweifel früher oder später wieder beginnen.

---

*) Dies Journ. LXXXIX. 441

**) Dies Journ. XC. 172 und XCII. 480.

Die Erwerbung von 25 Pfd. Freiberger Zink setzte mich in den Stand, eine Quantität Indium darzustellen, welche hinreichte, die wesentlichsten Eigenschaften desselben näher zu studiren und so machte ich es mir dann zunächst zur Aufgabe, einen zweckmässigen und dabei billigen Weg für die Gewinnung des Indiums aufzufinden.

Darstellung der Indiums aus Freiberger Zink.

Das Freiberger Zink enthält nach meiner Untersuchung neben geringen Mengen Blei, Eisen, Arsen und Cadmium 0,0448 p.C. Indium.

Wendet man bei seiner Verarbeitung die von den Entdeckern vorgeschriebene Methode mittelst Ammoniak an, so erhält man den ganzen Indiumgehalt ohne allen Verlust, da Indiumoxyd absolut unlöslich in Ammoniak ist. Doch ist der Ammoniakaufgang colossal und deshalb das Verfahren kostspielig.

Eben so vollständig und mit nur wenig Kosten kann man das Indium aus dem Freiberger Zink gewinnen, wenn man sich einer der in Nachstehendem beschriebenen Abscheidungsmethoden bedient.

1) *Abscheidung mittelst Zink.*

Man löst das, zweckmässig granulirte Zink in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure mit der Vorsicht, dass ein kleiner Theil desselben ungelöst zurückbleibt. Hierauf erhitzt man das Ganze zum Sieden und unterhält diess so lange, bis sich nicht die geringste Gasentwicklung mehr zeigt. Man erhält auf diese Weise einen metallischen, schwammigen Niederschlag, der zur Hauptsache aus Blei besteht, ausserdem aber auch Arsen, Eisen, Cadmium und alles im Zink vorhanden gewesene Indium enthält, wenn man Sorge trug, dass stets etwas ungelöstes Zink zugegen war. Man kann sich von der völligen Fällbarkeit des Indiums durch Zink überzeugen, wenn man die filtrirte Zinklösung mit überschüssigem Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Zinks versetzt, hierauf filtrirt und den geringen, auf dem Filtrum verbliebenen Niederschlag vor das Spectroskop bringt, es zeigt sich dann entweder gar keine Reaction, oder es zuckt nur hin und wieder ganz matt die minder brechbare Indiumlinie auf, während Inβ ganz unsichtbar bleibt.

Diese Methode der Indiumgewinnung scheint mir die praktischste, wenigstens für Verarbeitung von metallischem Zink; hat man aber indiumhaltige Lösungen, oder ein Product, wie z. B. das Chlorzink, dessen sich die Entdecker zur Darstellung des Indiums bedienten, so kann man eben so gut eine der nachstehenden Methoden in Anwendung bringen.

2) *Abscheidung durch essigsaures Natron.*

Diese Trennungsmethode beruht auf der Neigung des Indiumoxyds, basische Salze zu bilden, eine Eigenschaft, die es mit dem Eisenoxyd theilt.

Man setzt der indiumhaltigen Lösung wenig Schwefelsäure zu, falls sie nicht schon solche enthält, neutralisirt mit kohlensaurem Natron so weit, dass nach dem Umrühren eine schwache Trübung bleibt, fügt sodann essigsaures Natron zu und kocht eine Zeit lang. Hierdurch fällt eisenhaltiges basisch schwefelsaures Indiumoxyd, nebst wenig Zinkoxyd nieder, welches man auswäscht und abfiltrirt. Da der Niederschlag schleimige Beschaffenheit hat und die Poren des Papiers schnell verstopft, so ist es zweckmässig, das Auswaschen durch Decantiren vorzunehmen und erst nachdem das meiste Zinksalz entfernt ist, zur Filtration zu schreiten. Im Filtrat ist keine Spur Indium mehr aufzufinden.

3) *Abscheidung durch kohlensauren Baryt.*

Indiumoxyd wird aus seinen Lösungen schon in der Kälte durch kohlensauren Baryt vollständig niedergeschlagen und erinnert insofern wieder an Eisenoxyd, Thonerde etc.

Will man dieses Verhalten zu seiner Abscheidung aus Zinklösungen benutzen, so ist es nöthig, dass dieselben salz- oder salpetersauer sind. Man versetzt sie dann einfach in verdünntem und kaltem Zustande mit der hinreichenden Menge frisch gefälltem, kohlensauren Baryt, lässt unter zeitweiligem Umrühren längere Zeit stehen und kann dann sicher sein, dass sich alles Indium im Niederschlage befindet. Ausserdem enthält derselbe gewöhnlich noch Eisenoxyd, aber kein Zinkoxyd. Es wird sich später zeigen, wie vortheilhaft diese Scheidungsmethode bei der quantitativen Bestimmung des Indiums angewandt werden kann.

Hat man nun auf eine der genannten Weisen die Hauptmenge des Zink entfernt und das Indium in einer verhältnissmässig geringen Menge Niederschlag angesammelt, so schreitet man zur Reindarstellung desselben.

Das hierbei zu beobachtende Verfahren ersieht man am besten, wenn ich nachstehend den Weg beschreibe, den ich bei Verarbeitung des nach Methode I. abgeschiedenen, metallischen Niederschlags anwendete.

Derselbe wurde in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung das meiste Blei mittelst Schwefelsäure abgeschieden. Durch das Filtrat liess man Schwefelwasserstoff streichen, bis Blei, Kupfer, Cadmium, Arsen u. s. w. völlig ausgefällt waren; nach erfolgter Filtration ward die Flüssigkeit zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs gekocht, durch Zusatz von chlorsaurem Kali das Eisen oxydirt und sodann mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Hierbei ging ein grosser Theil des noch vorhandenen Zinks in Lösung; ein geringerer blieb bei dem gefällten Eisen- und Indiumoxyd.

Nach dem Auswaschen wurde der Niederschlag gleich auf dem Filtrum in warmer, verdünnter Essigsäure gelöst und aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff alles Indium mit etwas Eisen und Zink niedergeschlagen. Diese beiden Metalle haften sehr fest an demselben und selbst nach sechsmaligem Fällen mit Ammoniak und Niederschlagen des in Essigsäure gelösten Indiumoxyds mit Schwefelwasserstoff wurde ein Schwefelindium erhalten, welches noch zink- und eisenhaltig war.

Um nun völlig reines Indiumoxyd darzustellen, kann man mit bestem Erfolg dessen Fällbarkeit durch kohlensauren Baryt in Anwendung bringen. Hierzu ist nöthig, dass sich das vorhandene Eisen auf der Stufe des Oxyduls befinde, weil Eisenoxyd ebenfalls durch kohlensauren Baryt gefällt wird.

Man löst daher das unreine Schwefelindium in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, was leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff erfolgt. Durch Erwärmen treibt man das in der Flüssigkeit gelöste Gas aus und erhält so eine Auflösung, welche das Eisen als Chlorür enthält.

Nach erfolgter Abkühlung fügt man hinreichend kohlensauren Baryt zu und lässt unter zeitweiligem Umrühren 12 bis 24 Stunden stehen. Sodann wird filtrirt und gut ausgewaschen; im Filtrat findet sich alles vorhanden gewesene Eisen und Zink, im Niederschlage alles Indium. Durch Zerlegung des Letzteren mit heisser verdünnter Schwefelsäure erhält man unlöslichen schwefelsauren Baryt, den man abfiltrirt und eine Auflösung von schwefelsaurem Indiumoxyd aus welcher Ammoniak vollkommen reines Indiumoxydhydrat niederschlägt.

Dieses Verfahren eignet sich auch sehr gut zur quantitativen Bestimmung des Indiums. So gaben mir 590,6 Grm. Freiberger Zink, die ich behufs der Ermittelung ihres Indiumgehaltes in Arbeit nahm, bei Behandlung in vorstehend beschriebener Weise 0,321 Grm. Indiumoxyd = 0,0584p.C. InO = 0,0448 p.C. In*). Die Untersuchung erfolgte ohne Schwierigkeiten und ging rasch von Statten.

Um aus dem erhaltenen reinen Indiumoxyd das Metall darzustellen, benutzt man sehr zweckmässig das von den Entdeckern angegebene Verfahren.

Man erhitzt das Oxyd in einem Porcellantiegel mit Gaszuführungsrohr im Wasserstoffstrome zum gelinden Glühen, eine Operation die, der Flüchtigkeit des Indiums halber, nie ohne Verlust auszuführen ist. Lässt man im Anfange das Gas so langsam zutreten, dass es nicht zwischen Tiegel und Deckel herausbrennt, so hat man nur unbedeutenden Verlust und kann nach erfolgter Reduction stärker und unter Zuführung von mehr Gas erhitzen, ohne dass erhebliche Verdampfung eintritt. Man lässt den Tiegel im Wasserstoffstrom erkalten und findet dann das Indium in vielen, kleinen, silberglänzenden Kügelchen am Boden desselben. Um es zu einem Regulus zu vereinigen, übergiesst man es mit geschmolzenem Cyankalium, erhitzt darauf zum starken Glühen und hilft der Vereinigung der Körner durch öfteres Schwenken des Tiegels nach.

Hierdurch fliesst das Indium zu einem einzigen Korn zusammen; nur wenn man unreines Oxyd der Reduction

*) Das Atomgewicht des *In* zu 35,9 angenommen.

unterworfen hatte, zeigt sich neben dem Regulus der von den Entdeckern bemerkte Metallstaub, der neben Indium sehr viel Eisen enthält.

Durch Waschen mit warmem Wasser befreit man den Regulus von anhaftendem Cyankalium, schlägt ihn breit und walzt ihn sodann zu beliebig dünnem Blech aus, wozu es bei der Weichheit des Metalles nur eines sehr geringen Druckes bedarf.

II. Eigenschaften des Indiums.

Die Mittheilungen, welche ich über die Eigenschaften des Indiums und seiner Verbindungen zu machen im Stande bin, können nur sehr beschränkter Natur sein, da mir blos einige Grammen zu Gebote standen und der Mangel an Material überall hindernd in den Weg trat. In der Hoffnung später grössere Mengen Indium zu erlangen und mit Hülfe dieser die bleibenden Lücken zu ergänzen, beschränke ich mich diesmal auf eine kurze Angabe über die Eigenschaften des Metalles und seiner hauptsächlichsten Reactionen.

Das Indium besitzt in der Farbe Aehnlichkeit mit dem Platin und zeigt starken Metallglanz. Seine Weichheit übertrifft bei Weitem die des Bleis; es lässt sich leicht plattdrücken, mit dem Messer schneiden und schon durch höchst geringen Druck zum feinsten Blech auswalzen. Auf Papier färbt es stark ab und mit einem feinen Tuche kann man ihm die schönste Politur geben, während ein gröberes auf seiner Oberfläche Kritzeln hervorbringt.

An der Luft scheint es seinen Glanz nicht einzubüssen und es erhielt sich sogar in der Atmosphäre des Laboratoriums mehrere Wochen völlig unverändert.

In verdünnter Salz- und Schwefelsäure löst es sich unter Wasserstoffentwicklung, doch durchaus nicht so stürmisch wie Zink; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt giebt es schweflige Säure und von Salpetersäure wird es schnell in Oxyd übergeführt.

In einem Tiegel zum hellen Rothglühen erhitzt, verdampft es und verbrennt mit violetblauem Lichte zu Oxyd, welches die Tiegelwände gelb beschlägt.

Sein specifisches Gewicht fand ich bei einem ausgewalzten Blech von 0,773 Grm zu 7,362 bei 15° C.

Das *Indiumoxyd*, InO, scheint die einzige Oxydationsstufe des Indiums zu sein. Es zeigt strohgelbe Farbe und erscheint in Stücken, wie solche durch Glühen des Hydrats erhalten werden, honiggelb und durchscheinend. Diese Färbung ist ihm eigenthümlich und rührt nicht von einem Rückhalte an Eisen her. Beim Erhitzen färbt sich das Indiumoxyd vorübergehend rothbraun.

In geglühtem Zustande löst es sich langsam in kalten Säuren, dagegen leicht und vollständig beim Erwärmen. Seine Salze sind, soweit man sie kennt, farblos. Zink schlägt aus ihren Lösungen alles Indium in Gestalt weisser, glänzender Blättchen nieder.

Mit Kohle gemengt, oder in Wasserstoffgas erhitzt, wird das Indium sehr leicht zu Metall reducirt, welches sich in Gestalt von Tröpfchen nebeneinander lagert, die jedoch nur bei Anwendung eines Flussmittels zusammenfliessen.

Indiumoxydhydrat ist ein weisser, voluminöser Niederschlag, der dem Thonerdehydrat ähnelt und gleich diesem zu einer hornigen Masse zusammentrocknet. In Ammoniak, Kali und Natron ist es völlig unlöslich.

Kohlensaures Indiumoxyd bildet ebenfalls einen weissen, gelatinösen Niederschlag, der auch getrocknet noch mit Säuren aufbraust und sonach die Kohlensäure fest gebunden enthält. In kohlensaurem Ammoniak ist es löslich und daraus durch Kochen wieder abscheidbar; in überschüssigem kohlensauren Kali oder Natron löst es sich dagegen nicht. Doppelt-kohlensaures Natron giebt mit Indiumsalzen einen weissen Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

Phosphorsaures Indiumoxyd ist weiss und voluminös, das *oxalsaure* Salz ist krystallinisch. *Ferrocyankalium* giebt einen weissen, *Ferridcyankalium* keinen Niederschlag.

Rhodankalium, Gerbsäure und *chromsaures Kali* sind ohne Wirkung auf Indiumsalze.

Schwefelsaures Indiumoxyd erhielt ich in undeutlichen Krystallen. Das Salz hat weit weniger Neigung zum Krystallisiren als das schwefelsaure Zinkoxyd, sch eint auch le-

licher zu sein als dieses und durch mehrmaliges Umkrystallisiren indiumhaltigen Zinkvitriols kann man sich einen beinahe indiumfreien Vitriol und andrerseits eine verhältnissmässig indiumreiche Mutterlauge herstellen.

Salpetersaures Indiumoxyd krystallisirt schwierig aus wässriger, leicht, in büschelförmig vereinigten Prismen, aus saurer Lösung.

Schwefelindium wird durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung als gelber, schleimiger Niederschlag abgeschieden, der zu rothbraunen, spröden Stücken zusammentrocknet. Die Gegenwart starker Säuren verhindert die Fällbarkeit durch Schwefelwasserstoff, nicht aber die durch Schwefelammonium, der durch letzteres erhaltene hellgelbe Niederschlag löst sich in der *Kälte* nicht in einem Ueberschuss des Fällungsmittels; *erwärmt* man aber gelinde, so erfolgt sogleich *vollständige Lösung*. Beim Erkalten scheidet sich das Schwefelindium wieder ab, aber diesmal mit *weisser Farbe* und wahrscheinlich im Hydratzustande; bei erneutem Erwärmen wird die Flüssigkeit wieder klar, um sich beim Abkühlen auf's Neue zu trüben.

Ob dieses merkwürdige Verhalten nicht vielleicht für die Analyse von Wichtigkeit werden könnte, müssen genauere Versuche entscheiden; eben so wenig lässt sich bis jetzt bestimmen, in welche Gruppe von Metallen das Indium zu rechnen sei.

III. Bestimmung des Atomgewichts.

Das Atomgewicht des Indiums fand ich bei Bestimmungen, die ich machte, durchgängig etwas niedriger, als die Entdecker. Diese ermittelten es zu 463,4 und 464,9 im Mittel zu 464,15, O = 100 gesetzt, oder, wenn man H als Einheit annimmt, zu 37,128. Eine ihrer Bestimmungen, der sie jedoch weniger Vertrauen schenken, führte auf die Zahl 458,4 oder 36,672 (H = 1 gesetzt).

Diese Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass reines Metall in Salpetersäure gelöst, das Oxyd durch Ammoniak gefällt, geglüht und gewogen wurde.

Dass die Reduction von Indiumoxyd in Wasserstoff mit Verlusten durch Verflüchtigung verknüpft ist und dieser Weg

deshalb unbrauchbar für eine Atomgewichtsbestimmung ist, haben die Entdecker bereits angegeben; wie erheblich dieser Fehler werden kann, mögen ausserdem noch folgende Versuche beweisen:

0,7135 Grm. Indiumoxyd wurden in Wasserstoff bei gelinder Hitze reducirt, das erhaltene Metall gewogen, darauf wieder im Gasstrom geglüht, abermals gewogen und die Operation noch ein drittes Mal wiederholt.

Es wurde erhalten bei Reduction:

I. = 0,5750 Grm. In.
II. = 0,5480 „ „
III. = 0,5410 „ „

Hieraus würde sich das Atomgewicht berechnen bei:

I. = 33,213
II. = 26,489
III. = 25,089

Bei einem anderen Versuche gaben 0,5325 Grm. InO = 0,4325 In, woraus das Atomgewicht zu 33,880 folgt.

Um nun das Atomgewicht des Indiums mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen, wurde reines metallisches Indium in Blechform in Salpetersäure gelöst, die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampft und das erhaltene salpetersaure Salz mit grösster Vorsicht geglüht, bis es gänzlich in Indiumoxyd übergegangen war.

Das Auflösen, Eindampfen und Glühen geschah in ein und demselben Gefässe, in einer Platinschale, die vor jedem Versuche mit reiner Salpetersäure ausgekocht, abgespült und ausgeglüht worden war.

Bei drei Bestimmungen wurden folgende Zahlen erhalten:

0,5574 Grm. In gaben 0,6817 Grm. Oxyd und somit das Atomgewicht = 35,874.

0,4661 Grm. In gaben 0,8144 InO; Atomgew. = 35,927.

0,4011 Grm. In gaben 0,6126 InO; Atomgew. = 35,953.

Hernach wäre im Mittel In = 35,918 (H = 1), oder wenn man O zu 100 annimmt = 448,9.

II.

Untersuchungen über die Platinmetalle.

Von

Wolc. Gibbs.

(Aus Amer. Journ. of Sc. and Arts XXXVII, 57. Jan. 1864.)

(Fortsetzung von Bd. XCI, p. 178.)

Das Gemenge der Doppelchloride, welches nach der Verflüchtigung des Osmiums mit concentrirter Chlorkalium- oder Salmiak-Lösung vom Eisenchlorid und anderen Unreinigkeiten frei gewaschen ist, wird zu feinem Pulver zerrieben und mit Wasser gekocht, wobei man vorsichtig nur so viel salpetrigsaures Kali hinzusetzt, als zur Umwandlung des Iridiumchlorids in Sesquichlorür-Doppelsalz erforderlich ist, und die Flüssigkeit mit Soda neutral erhält. Die erkaltete filtrirte olivengrüne Lösung enthält, wenn das Auswaschen mit wenig kaltem Wasser vollführt wurde, nur sehr wenig Kalium-Ruthen- und Kalium-Platinchlorid, dagegen wesentlich $3.KCl + IrCl_3$, $3.KCl + RhCl_3$ und $2.KCl + RuCl_3$.

Nun fügt man vorsichtig eine Lösung von Luteokobaltchlorid ($CoCl_3.6.NH_3$) hinzu und erhält einen reichlichen blassledergelben Niederschlag, den man mit siedendem Wasser und nachher mit kochender verdünnter Salzsäure auswäscht. Er besteht aus $6.NH_3, CuCl_3 + IrCl_3$ und $6.NH_3, CoCl_3 + RhCl_3$. Filtrat und Waschwässer, welche alles Ruthen und Platin enthalten, dampft man im Wasserbad zur Trockne, wobei die leichtlöslichen Doppelsalze $6.NH_3, CoCl_3 + 3.RuCl_2$ und $6.NH_3, CoCl_3 + 3.PtCl_2$ gewonnen werden. Auch Palladium bildet mit Luteokobaltchlorid eine in orangegelben Körnern anschiessende Verbindung $6.NH_3, CoCl_3 + 3.PdCl$.

Die unlöslichen Doppelsalze des Iridiums und Rhodiums mit Luteokobaltchlorid kocht man mit concentrirter Kalilauge, bis alles Ammoniak entwichen, löst den schwarzen Niederschlag in Salzsäure, dampft zur Trockne und kocht

aus dem Rückstand mittelst absolutem Alkohol das Chlorkobalt aus. In den rückständigen Doppelsalzen $3.KCl + IrCl_3$ und $3.KCl + RhCl_3$ werden dann durch salpetrigsaures Natron und Schwefelnatrium Iridium und Rhodium von einander getrennt (s. dies. Journ. XCI, 176) und das Schwefelrhodium giebt beim fortgesetzten Glühen reines Metall.

Die im Filtrat (wie oben bemerkt) enthaltenen leicht löslichen Luteokobaltdoppelchloride des Platins und Ruthens, neben denen sich auch Kaliumdoppelchloride des Ruthenchlorids und Ruthensesquichlorürs befinden, werden, wenn sie nahezu zur Trockne gedampft sind, mit starker Kalilauge zersetzt, mit Salzsäure zur Trockne gebracht und nach Entfernung des Chlorkobalts mittelst Alkohols auf die früher beschriebene Weise (a. a. O. p. 174) mit salpetrigsaurem Natron wiederholt behandelt, um Platin von Ruthen zu scheiden.

So zuverlässig die genannte Trennungsmethode mittelst Luteokobaltchlorid ist, so trifft sie doch der gerechte Vorwurf, dass man sehr grosser Mengen eines Salzes bedarf, welches keine Handelswaare und nicht ohne Mühe darstellbar ist. Daher beschränkt der Verf. die Anwendung des Luteokobaltchlorids auf die Trennung des Rhodiums von Platin und Ruthen und bewerkstelligt diese in folgender Art:

Man zerreibt die gewaschenen Doppelchloride (s. oben) in einem unglasirten Porcellanmörser sehr fein, wäscht sie mit kleinen Mengen kalten Wassers völlig frei von Ruthen (Prüfung: salpetrigsaures Kali und farbloses Schwefelammon a. a. O. p. 172) und hat dann in Lösung $RuCl_2$, $RuCl_3$, $RhCl_3$ und $IrCl_3$, alle an Chlorkalium gebunden und nebenbei ein wenig Platinchloridkalium. Zuerst wird das Iridiumchlorid durch salpetrigsaures Natron in Sesquichlorür übergeführt und dann mit Luteokobaltsalz gefällt. Der Niederschlag besteht aus $6.NH_3.CoCl_3 + RhCl_3$ mit ein wenig entsprechendem Iridiumsalz, aus welchem man nach Austreibung des Ammoniaks mit Kali und Behandeln mit Salzsäure das Kobaltchlorür mit Alkohol auszieht und so verfährt wie bei Scheidung des Irids und Ruthens (a. a. O. p. 175).

Die vom unlöslichen Rhodium- und Iridiumsalz abfiltrirte Lösung enthält neben $KCl + RuCl_2$ und $2.KCl + RuCl_3$ in der Regel eine kleine Menge Platinchloridkalium und $6.NH_3, CoCl_3 + 3.RuCl_2$, in denen man Platin und Ruthen nach der früher beschriebenen Methode von einander trennt.

Obgleich das Kaliumruthensesquichlorür mit Luteokobaltchlorid keinen Niederschlag giebt, so kann es doch durch die salpetrige Säure, die zur Reduction des Iridiumchlorids dient, reducirt werden und es ist daher empfehlenswerth, durch Kalilauge und Einleiten von Chlor dasselbe in $KCl + RuCl_2$ umzuwandeln.

Versetzt man eine Lösung von Iridchlorid mit Luteokobaltchlorid, so fällt ein ledergelber Niederschlag, $6.NH_3, CoCl_3 + 3.IrCl_2$, welcher durch Kochen mit alkalischem Nitrit in das leichtlösliche $6.NH_3, CoCl_3 + IrCl_3$ verwandelt wird, aber diese Umwandlung gelingt bei Anwesenheit von viel Kaliumplatinchlorid nur schwer vollständig. Man entdeckt die Anwesenheit des Iridiums in geringsten Spuren dadurch, dass das Platinsalz in heissem Wasser ganz gelöst und mit $6.NH_3, CoCl_3 + 3.PtCl_2$ versetzt wird, worauf nur das Iridiumdoppelsalz sich ausscheidet. Diess ist auch der sicherste Weg, um quantitativ Iridium vom Platin zu trennen.

Anstatt der in der früheren Mittheilung (a. a. O. p. 177) angegebenen Methode zur Trennung der Sulfide des Rhodiums, Platins und Rutheniums von einander schlägt der Verf. jetzt folgendes einfachere Verfahren vor. Die getrockneten Sulfide werden mit ihrem gleichen Gewicht eines Gemisches aus gleichen Theilen kohlensauren und salpetersauren Baryts in einem Porcellantiegel hellroth geglüht, mit starker Salzsäure behandelt, wobei sich die Oxyde der drei Metalle lösen und aus der Lösung der Baryt durch Schwefelsäure gerade ausgefällt. Das Filtrat, mit Luteokobaltchlorid versetzt, giebt das unlösliche Rhodiumdoppelsalz, aus welchem, wie oben beschrieben, das Rhodium gewonnen wird, und die Lösung von Platin und Ruthen im Filtrat wird nach früherer Angabe mit salpetrigsaurem Kali und Alkohol behandelt, wodurch die Scheidung des Ruthens vom Platin bewerstelligt wird.

III.

Ueber das fluorchromsaure Kali.

Um die chemische Analogie des Fluors mit dem Chlor zu prüfen und nebenbei auch vielleicht eine Quelle zur Darstellung des Fluors zu gewinnen, hat A. Streng die dem sogenannten chlorchromsauren Kali entsprechende Fluorverbindung dargestellt und untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIX, 225).

Die Lösung des gepulverten zweifach-chromsauren Kalis in Flussäure gab beim Erkalten rubinrothe, durchscheinende Quadratoktaëder, welche an der Luft matt und rothgelb wurden, Glasgefässe anätzten und beim Erhitzen zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmolzen.

Die Analyse dieses Salzes, welche erhebliche Schwierigkeiten darbot und vom Verf. viele Male nach verschiedenen Methoden wiederholt wurde, gab im Durchschnitt folgende Zahlen, welche der Zusammensetzung KCr_2FO_6 entsprechen:

		Berechnet.
K	24,98	24,47
$\ddot{C}r$	63,80	63,74
F	10,89	11,79
$\dot{H}$	0,36	

Diess stimmt also völlig mit der Formel des correspondirenden chlorchromsauren Kalis überein.

Das Salz löst sich in Wasser, namentlich in kochendem, ziemlich leicht auf, scheidet sich aber beim Erkalten nicht wieder aus, sondern lässt zweifach-chromsaures Kali krystallisiren, ganz entsprechend dem chlorchromsauren Salz.

Wird das fluorchromsaure Kali in einem Platintiegel geglüht, so verliert es mit steigender Temperatur zunehmend an Gewicht und es vermindert sich hierbei successiv der Fluorgehalt bis auf 4 p.C. des Salzes. Dieser Verlust ist nicht anders zu erklären, als durch Weggang von Fluor und gleichzeitig von Sauerstoff. Denn da bei einem der

Versuche z. B. der Glühverlust 7,69 betrug, der Glührückstand 6,4 Fluor enthielt und das Salz wasserfrei ist, so muss ein wenig Sauerstoff entwichen sein. Diess entspricht ebenfalls der Zersetzung des chlorchromsauren Kalis, welches beim Glühen neben Chlor Sauerstoff abgiebt. Indessen ist durch genauere Versuche erst ausser Zweifel zu setzen, ob in der That neben Fluor Sauerstoff entweicht.

Auffallend ist, dass die Fluorverbindung nicht mit der Chlorverbindung isomorph ist.

Wenn man nach der Typentheorie die Formeln des chlor- und fluorchromsauren Kalis schreiben will, so muss man sie auf den gemischten Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ beziehen und also $\left.\begin{matrix}K\\Cr_2O_4\end{matrix}\right\}O_2$ und $\left.\begin{matrix}K\\Cr_2O_4\end{matrix}\right\}O_2$ schreiben. Es findet hierbei insofern eine Anomalie von dem Gesetze der Typentheorie statt, als nicht durch Einwirkung der Salzsäure auf das zweifach-chromsaure Kali an die Stelle von 2 Aeq. Sauerstoff 2 Aeq. Chlor treten und dabei 1 Aeq. Chlorkalium in Freiheit gesetzt wird ($2.\dot{K}\ddot{C}r_2 + 2.HCl = KCl + 2\dot{H} + + K(\ddot{C}r_2O_4)O_4Cl$), sondern es wird gar kein Chlorkalium frei und die Verbindung $K(\ddot{C}r_2O_4)O_4Cl$ existirt gar nicht, vielmehr tritt für 1 Aeq. Sauerstoff 1 Aeq. Chlor ein $\dot{K}\ddot{C}r_2 + HCl = \dot{H} + K(\ddot{C}rO_4)O_2Cl$.

Analog verhält sich das Hydrat der Chlorschwefelsäure $\left.\begin{matrix}H\\S_2O_4\end{matrix}\right\}O_2$, deren Natronsalz $\left.\begin{matrix}Na\\S_2O_4\end{matrix}\right\}O_2$ durch Einwirkung der Säure auf Chlornatrium unter Salzsäureentwickelung entsteht.

IV.

Ueber einige Rhodangoldverbindungen.

Die Löslichkeit des Goldschwefelcyanids in Rhodankalium und die Aehnlichkeit der chemischen Eigenschaften der Goldsalze mit denen des Platins in manchen Beziehun-

gen hat P. T. Cleve zu Untersuchungen über die Rhodanverbindungen des Goldes veranlasst (Oefvers. af Akad. Förhandl. XX, 233), deren Resultat im Nachstehenden enthalten ist.

Wenn eine mit zweifach-kohlensaurem Kali neutralisirte Lösung von Goldchlorid zu einer kalten von Schwefelcyankalium, welche stets im Ueberschuss bleiben muss, hinzugefügt wird, so entsteht ein voluminöser orangerother Niederschlag. Dieser besteht, ein Paar Male mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und im Vacuo getrocknet aus $Au(C_2NS_2)_3 + KC_2NS_2$.

	Gefunden.	Berechnet.
Au	42,19	52,16
K	9,06	8,34
S	26,24	27,36

Die Analyse wurde bewerkstelligt durch Glühen des Salzes zuerst für sich, dann mit Schwefelsäure und Wägen des Goldes und Kalisulfats.

Erhitzt man die vermischten Lösungen von Goldchlorid und Rhodankalium im Wasserbad, so löst sich der voluminöse Niederschlag zuvörderst vollständig zu einer brandgelben Flüssigkeit, diese aber setzt beim nachherigen Erkalten eine reichliche Masse äusserst feiner orangerother Nadeln ab, welche dasselbe Salz sind. Jedoch erhält man nur einen geringen Antheil krystallisirt, der grössere zersetzt sich und bleibt in Lösung. Verdunstet man diese, so färbt sie sich hellgelb und Rhodanwasserstoff entweicht, während Gold in glänzenden Schuppen sich absetzt. Wird das Adampfen weiter fortgesetzt, so krystallisiren schliesslich Chlorkalium und Kaliumgoldrhodanür (s. unten).

Das auf oben beschriebene Art gewonnene Kaliumgoldrhodanid ist wie das auf nassem Wege dargestellte Antimonsulfür gefärbt, zeigt unter dem Mikroskop keine deutliche Krystallisation und löst sich selbst in kaltem Wasser nicht ohne Zersetzung. In heissem Wasser hinterlässt es gelbe oder graue Goldverbindungen und in Lösung findet sich Kaliumgoldrhodanür. In Alkohol löst es sich allmählich mit orangerother Farbe und giebt die oben beschriebenen nadelförmigen Krystalle. In Aether löst es

sich mit brandgelber Farbe und röthet wie die alkoholische Lösung blaues Lakmuspapier. Wenig über 100° schwärzt sich das Salz, giebt Schwefel und stinkende Gase ab und hinterlässt Gold neben Rhodankalium.

Die alkoholische Lösung des Salzes zeigt folgendes Verhalten:

Verdünnte Salzsäure bringt anfangs keine scheinbare Veränderung hervor, nach einiger Zeit setzen sich feine kupferfarbige Nadeln ab; Natronlauge entfärbt sie, nach einiger Zeit wird sie gelb, dann grün und setzt ein schwarzblaues Pulver ab. Ammoniak entfärbt sie, dann scheiden sich weisse Nadeln ab. Bleizucker veranlasst keine Fällung sondern nur Opalisirung; eben so Quecksilberchlorid. Zinnchlorür entfärbt augenblicklich, beim Erhitzen entsteht schwarze Fällung. Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt eine schwarze flockige Fällung hervor. Eisenchlorid färbt blutroth, Kupfervitriol giebt schmutzigrothe Fällung. Silbernitrat veranlasst einen anfangs rothbraunen Niederschlag, der in kurzer Zeit weiss und käseartig wird. Derselbe enthält Gold, Silber und Schwefelcyan und ist entweder eine Verbindung oder wahrscheinlicher ein Gemisch von Silbergoldrhodanür mit Silberrhodanid.

Die Versuche, reines Goldrhodanid zu gewinnen, schlugen fehl, weil sowohl bei Fällung von überschüssigem Goldchlorid mit Rhodankalium, als auch bei Behandlung des obigen Doppelsalzes mit Goldchlorid stets Zersetzung eintrat.

Kaliumgoldrhodanür, $KC_2NS_2 + AuC_2NS_2$, wird entweder wie oben angeführt als Zersetzungsproduct aus der Mutterlauge gewonnen oder direct, wenn man zu einer bis 80° erwärmten Rhodankaliumlösung neutrales Goldchlorid in kleinen Antheilen setzt. Nach jeder rothen Fällung rührt man um, bis sie sich wieder gelöst hat, und setzt neues Goldchlorid zu. Schliesslich wird die gelbe Lösung im Wasserbad eingedampft, bis das Salz krystallisirt. Die durch Pressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreite Krystallmasse wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, welcher das Kaliumgoldrhodanür löst und beim Verdunsten in feinen Nadeln absetzt. Diese sind gewöhnlich durch

Gold, Rhodankalium und ein kupferfarbiges Goldsalz verunreinigt, darum löst man in möglichst wenig warmem Wasser auf und krystallisirt im Exsiccator um. Dann bilden sich ziemlich lange strohgelbe abgestumpfte Prismen des Salzes, leicht löslich in Wasser und ziemlich leicht in Alkohol. Ueber 100° schmelzen sie und geben Schwefel, Schwefelkohlenstoff u. a. aus und hinterlassen Gold und Rhodankalium.

Die wässrige Lösung des Salzes wird durch verdünnte Salzsäure nicht gefällt, aber die brandgelb gewordene Flüssigkeit setzt bisweilen einige kupferrothe Nadeln ab. Ammoniak bringt eine weisse flockige im Ueberschuss lösliche Fällung hervor, Kupfervitriol eine lichtgelbbraune, in Ammoniak mit blauer Farbe lösliche, Eisenchlorid eine weisse, nachdem die Lösung sich roth gefärbt. Zinnchlorür färbt nach einiger Zeit braun und veranlasst einen schwarzbraunen Niederschlag, Quecksilberchlorid eine weisse, Quecksilberoxydulnitrat eine schwarze Fällung. Eisenvitriol färbt roth und fällt Gold aus. Schwefelwasserstoff färbt braun. Bleizucker und Silbernitrat geben weisse flockige Fällungen.

Beim Verdunsten einer Kaliumgoldrhodanürlösung mit Chlorbaryum zur Trockne und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol löst sich in letzterem ein in feinen delisquescenten Nadeln krystallisirendes Salz, wahrscheinlich Baryumgoldrhodanür.

Der mittelst Silbernitrat in Kaliumgoldrhodanür erhaltene Niederschlag ist *Silbergoldrhodanür*, $AgC_2NS_2 + AuC_2NS_2$, unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Ammoniak löslich, am Licht sich langsam schwärzend.

Die Versuche, aus Kaliumgoldrhodanür mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure eine Goldrhodanwasserstoffsäure darzustellen, lieferte ein zweideutiges Resultat, es scheint aber als ob dieselbe in Lösung wenigstens existirt.

Die durch Ammoniak in Kaliumgoldrhodanür entstehende Fällung, welche bei geeigneter Behandlung in mikroskopischen Krystallen sich ausscheidet, besteht aus $AuC_2NS_2 + NH_3$, zersetzt sich allmählich und schwärzt sich, löst sich in kaltem Wasser nur sehr wenig und zerlegt sich in heissem, indem sie Ammoniak abgiebt und ein grünes

Pulver hinterlässt. Säuren zersetzen die Verbindung ebenfalls, und es konnte nicht genau ermittelt werden, ob die rationelle Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}Au\\H_2\end{matrix}\right\}N, H, C_2NS_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\H_2\\Au\end{matrix}\right\}N\Big\}N$ sei. Doch spricht die Zersetzung der ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat, wobei sich Schwefelcyansilber ausscheidet, dafür, dass eine Gold-Ammoniumbase, verbunden mit Rhodanwasserstoff, darin anzunehmen sei, namentlich da Kaliumplatinrhodanür sich analog verhält.

V.

Beobachtungen über die Oxydationsstufen des Eisens und deren Verbindung mit Kieselsäure in den sauren Silicaten, angestellt am sogen. jüngeren Porphyr des Mühlberges bei Schwärtz unweit Halle an der Saale.

Von

H. Laspeyres.

Die aus den Tertiär-, Diluvial- und Alluvial-Ablagerungen der sächsisch-märkischen Niederung isolirt herausragende niedrige Kuppe des Mühlberges bei Schwärtz besteht zum grössten Theile aus einem Porphyr, dessen äusserst fein krystallinische Grundmasse nur bei starker Vergrösserung die einzelnen Gemengtheile erkennen lässt. In dieser dunkelgraugrünen Grundmasse liegen sehr zahlreiche aber kleine Krystallausscheidungen eines ganz frischen glasigen farblosen Feldspathes, Sanidin, Ausscheidungen von ziemlich frischem grünlichweissen, manchmal noch glasigen Oligoklas, ferner von Quarzdihexaëdern und selten von Glimmer und einem unbestimmbaren augitischen Minerale. In den Steinbrüchen genannten Berges geht dieses

Gestein in einen lebhaft und dunkelrothbraunen festen noch sehr frischen Porphyr mit fleischrothen Orthoklas- und gelblichrothen Oligoklas-Krystallen über, indem zuerst die glasigen Feldspathe roth werden und sich in gemeinen undurchsichtigen Orthoklas umwandeln, der im Innern noch einen Kern von Sanidin zeigt; und indem sich dann die Grundmasse erst mattgrau, hierauf dunkelbraunroth wie die Porphyre aller benachbarten Berge färbt.

Dieser Uebergang erfolgt allmählich, das sieht man in den Steinbrüchen ganz genau, durch den Einfluss der oxydirenden und verwitternden Tagewasser noch jetzt, indem das kieselsaure Eisenoxydul zerlegt wird und sich Eisenoxyd in feinster Vertheilung durch die ganze Porphyrmasse ausscheidet.

Ich will hier nicht den Beweis führen, was ich an einem anderen Orte (Zeitschr. der deutschen geolog. Gesellschaft, Jahrg. 1864) schon gethan habe, dass alle rothen Porphyre früher grün gewesen sind und glasigen Feldspath statt gemeinen enthalten haben; ich will hier nur einige chemische Beobachtungen mittheilen, die ich mit dem *grünen* Gestein gemacht habe.

Dasselbe enthielt neben ganz geringen Spuren Eisenoxyd nach einer von mir gemachten chemischen Analyse 3,057 p.C. Eisenoxydul. Die geringen Mengen Eisenoxyd sind nicht mit dem Oxydul als Magneteisen in Verbindung zu bringen, dazu sind sie einmal zu gering, andermal müssten über 3 p.C. Magneteisen im Gestein mit einem starken Magneten ausziehbar sein, was nach wiederholten Versuchen durchaus nicht der Fall ist, und drittens widerspricht die Annahme von primärem Magneteisen in sauren plutonischen Silicaten ganz den bisherigen Grundsätzen der Chemie. Die Spuren Eisenoxyd sind nicht wesentlich, sondern rühren daher, dass es nicht möglich ist, solches Gestein zur Analyse herauszusuchen, welches noch gar nicht in dem oben beschriebenen Uebergange begriffen ist, und dass es nicht möglich ist, bei dem umständlichen Lösungsprocesse der Silicate allen Luftzutritt abzuschliessen, durch den ein Theil des Oxyduls immer oxydirt wird. Die gefundenen Spuren Eisenoxyd sind also ausser Acht zu lassen

d. h. als Eisenoxydul anzunehmen. Dieses Oxydul muss nun, da es nicht frei im Gestein sein kann, an Kieselsäure gebunden sein und ist, wie ich an einem anderen Orte zu beweisen gesucht habe, ein integrirender Bestandtheil der Feldspathsubstanz und zwar ein Vertreter der Thonerde.

Bei den Wassergehaltsbestimmungen durch den Glühverlust in einem offenen Gefässe, welche man mit solchen Silicaten anstellte, die das Eisen als Oxydul enthalten, nahm man bisher an, dass nur eine geringe Menge Oxydul sich oxydire, dass also durch die Sauerstoffaufnahme die Richtigkeit der Glühverlustbestimmung nicht beeinträchtigt würde. Dem ist aber durchaus nicht so. Auf diese Weise fand ich nämlich den Glühverlust in 1,865 Grm. bei 100° C. getrocknetem Gesteinspulver

bei dem ersten Versuche 0,0108
„ „ „ „ 0,0113
also im Mittel 0,0110 Grm.

Da das Gestein nach anderen Versuchen keine Spur Kohlensäure oder anderer flüchtiger Körper enthält, besteht der Glühverlust allein aus Wasser.

Mit gleich feinem Gesteinspulver machte ich nun eine directe Wasserbestimmung, indem ich in einer Kugelröhre bei 100° ausgetrocknetes Pulver unter einem lebhaften Strome getrockneter Luft eine Stunde lang mit einer Vierbrenner-Gaslampe heftig glühte und die Wasserdämpfe in einer Chlorcalciumröhre auffing, die wegen der Diffusion des Wassers im Aspirator, mit dem ich den Luftstrom herstellte, durch einen Trockenapparat mit Schwefelsäure vom Aspirator getrennt war.

Der Glühverlust des Kugelrohrs war derselbe wie bei dem obigen Versuche = 0,0110 Grm. der Wassergehalt aber in 1,865 Grm. beim ersten Versuche 0,0193
„ zweiten „ 0,0197
betrug also im Mittel 0,0195 Grm.

Das Gesteinspulver hat mithin relativ 0,0085 Grm. an Gewicht beim Glühen zugenommen, während es 0,0195 Grm. Wasser verloren hat. Diese relative Gewichtszunahme kann nur durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft erfolgt sein. Denn während das grüne Pulver vor dem Glühen nur Eisen-

oxydul enthielt, ist dasselbe nach dem Glühen dunkelbraunroth und enthielt nach der qualitativen Analyse keine Spur Eisenoxydul mehr, nur Eisenoxyd. In 1,865 Grm. Gestein sind aber nach der Analyse 0,0570 Eisenoxydul, welche 0,0633 Grm. Eisenoxyd entsprechen, das Gestein muss also beim oxydirenden Glühen theoretisch zunehmen um 0,00633 Grm., es hat aber 0,00850 Grm. zugenommen, also 0,00217 Grm. zu viel. Diese Differenz erklärt sich aus den Beobachtungsfehlern beim Wägen, aus der möglichen Veränderung der Glasgefässe durch das Glühen, aus der Oxydation von 0,00241 Manganoxydul des Gesteins, aus der unvermeidlichen Wasseranziehung des feinen Pulvers aus der Luft beim Wägen und aus der gleichzeitigen Oxydation von ganz geringen Spuren metallischen Eisens, welche das Gestein beim Pulvern im Stahlmörser aufgenommen hatte.

Dieses Eisenoxyd ist nicht mehr an Kieselsäure gebunden, sondern durch das oxydirende Glühen von dieser frei geworden. Glüht man nämlich das rothe Gesteinpulver welches man bei dem vorigen Processe gewonnen hat, in demselben Apparate zwischen Chlorcalciumröhren, aber unter einem Strome von trocknem Wasserstoffgase, so wird das Pulver nicht nur wieder graugrün, sondern viel dunkler als das ursprüngliche Gesteinspulver, in dem zweiten Chlorcalciumrohre wird Wasser aufgenommen und das ausgeglühte reducirte Pulver entwickelt in verdünnter Salzsäure beträchtliche Mengen Wasserstoffgas, das merkwürdiger Weise denselben bituminösen Geruch hat als das aus Roheisen erzeugte. Durch das Reductionsschmelzen hat sich das Eisenoxyd nicht blos zu Oxydul reducirt, was hätte erfolgen müssen, wenn das erstere noch mit Kieselsäure verbunden gewesen wäre, sondern zu metallischem Eisen, was nur bei freiem Eisenoxyd nicht bei kieselsaurem Eisenoxyd stattfinden kann.

Aus diesen Versuchen erhellt, dass man schon durch oxydirendes Glühen die chemische Verwandtschaft zwischen Kieselsäure und Eisenoxydul vollständig aufzuheben vermag, und dass man durch nachheriges reducirendes Glühen das Eisen metallisch aus der Verbindung mit

Kieselsäure gewinnen kann, gerade wie aus dem kieselsauren Zinkoxyde das metallische Zink.

Ich habe oben bewiesen, dass alles Eisenoxydul beim oxydirenden Glühen sich zu Eisenoxyd umsetzt, es muss nun noch die Fage aufgestellt werden, ob sich *alles* Eisenoxyd beim Glühen unter Wasserstoffgas zu metallischem Eisen reducirt. Zu dieser Beantwortung hatte ich leider nur für einen Versuch Zeit, den ich im Folgenden mittheilen will.

In 1,8650 Grm. nicht oxydirtem oder 1,8540 Grm. oxydirtem Gesteinspulver sind nach der Analyse 0,0633 Grm. Eisenoxyd, um diese metallisch zu machen, sind dem Pulver 0,0189 Grm. Sauerstoff zu entziehen, das reducirte Pulver darf also nur 1,8351 Grm. wiegen, es wog aber nach einem einstündigen Glühen 1,8443 Grm. Diese Bestimmung leidet an dem Uebelstande, dass man, um allen Wasserstoff aus der Glühröhre zum Behufe der Wägung zu entfernen, Luft durch den Apparat saugen muss, welche das fein vertheilte metallische Eisen theilweise wieder oxydirt, so dass das reducirte Pulver theils metallisches Eisen, theils Eisenoxydul enthält. Kleine Gewichtsdifferenzen haben, wie oben schon gesagt, auch ihren Grund in der Veränderung der Gefässe beim Glühen und der Anziehung hygroskopischen Wassers beim Wägen.

Besser ist die indirecte Bestimmung des aus dem Pulver gezogenen Sauerstoffs durch die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres durch das Wasser, welches sich aus dem Sauerstoff des Pulvers und dem durchgeleiteten Wasserstoffgas gebildet hat. Diese Wassermenge beträgt im vorliegenden Falle 0,0173 Grm., welche 0,0154 Grm. Sauerstoff entspricht. Theoretisch sollen aber 0,0189 Grm. Sauerstoff dem Gesteine entzogen werden, wenn alles Eisenoxyd zu metallischem Eisen reducirt worden ist; mithin enthält das geglühte Pulver noch 0,0035 Grm. Sauerstoff an Eisen gebunden oder 0,01268 Grm. Eisenoxyduloxyd [0679 p.C. vom Gestein].

Gesetzt, Versuche hätten wiederholt dargethan, dass unter gewissen Bedingungen das kieselsaure Eisenoxydul vollständig in Kieselsäure und Eisenoxyd beim Glühen in

einem Sauerstoffstrome zerlegt wurde, und dass durch ein nachheriges Glühen unter einem Strome von Wasserstoffgas alles Eisenoxyd zu metallischem Eisen reducirt würde, so hätte man in diesen einfachen Manipulationen ein sehr schönes Mittel, selbst in einem durch Salzsäure unaufschliessbaren Silicatgesteine die Oxydationsstufen des Eisens quantitativ zu bestimmen, was bisher gar nicht genau oder nur mit Schwierigkeiten und Umständen zu ermöglichen war. Denn von den vorgeschlagenen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Oxydationsstufen des Eisens in Silicaten ist nur die von A. Mitscherlich zuverlässig, welche zur Ausführung aber vieler Vorrichtungen und Uebung bedarf.

Welche quantitative Genauigkeit liesse nun diese neue Methode zu, abgesehen von den Beobachtungsfehlern beim Wägen?

Eine gute Wage erlaubt die Bestimmung von 0,0001 Grm. noch oder von 0,03 p.C., wenn man 3 Grm. Material zu den Versuchen nimmt, was bei Specialuntersuchungen nicht zu viel ist. Da nun im ersten Falle nach dem oxydirenden Glühen die Menge Sauerstoff zu wägen ist, welche das im Gestein vorhandene Eisenoxydul aufnehmen musste, um Eisenoxyd zu bilden, kann man das Oxydul höchstens bis auf 0,135 p.C. genau bestimmen; immerhin annähernd genug, denn die Methode von A. Mitscherlich dürfte keine grössere Sicherheit bieten. Nach dem reducirenden Schmelzen bestimmt man aus dem gebildeten Wasser die Menge Eisenoxyds oder metallischen Eisens im Gestein. In den 0,03 p.C. wägbaren Wassers sind 0,016 p.C. Sauerstoff, welche 0,07 p.C. Eisenoxyd repräsentiren. Die Gesammtmenge des Eisens im Gestein ist demnach sehr genau zu bestimmen.

Meine oben mitgetheilten Versuche sind zur unzweifelhaften Beantwortung der Frage, ob diese Bestimmung der Oxydationsstufen des Eisens für eine quantitative Analyse brauchbar ist, nicht maassgebend.

Einmal enthielt nämlich das zu ihnen verwendete Material zu wenig Eisenoxydul (nur 3 p.C.), ferner war dasselbe mit, wenn auch nur geringen Spuren von Eisenoxyd und metallischem Eisen verunreinigt, drittens wurde das

oxydirende Glühen unter Luftstrom statt Sauerstoffstrom nur einmal eine Stunde lang fortgesetzt, anstatt es nach der Wägung noch einmal zu glühen, um bei einer nun folgenden Wägung zu constatiren, dass die Oxydation beendigt sei, viertens wurde die Reduction ebenfalls nur 1 Stunde unterhalten, statt gestützt auf wiederholte Wägungen, zu Ende geführt.

Da mir zur Entscheidung dieser wohl interessanten und wichtigen Frage Zeit und Gelegenheit fehlt, möchte ich die Chemiker bitten, sich der Entscheidung dieser Frage anzunehmen.

Die nöthigen Versuche dürften am geeignetsten an einem Eisenoxydul und Eisenoxyd reichen Silicate angestellt werden, in welchem man zur Controle durch die Mitscherlich'sche Methode gleichzeitig die Mengen beider Eisenoxydationsstufen bestimmt hat.

VI.

Ueber die Bedeutung der Kieselflusssäure für die chemische Analyse.

Von

F. Štolba.

(Vorgetragen in einer Sitzung der Königl. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften zu Prag.)

Die Kieselflusssäure gehört zu denjenigen Reagentien, die von Seite des Analytikers noch nicht die verdiente Beachtung gefunden haben.

Die für den Analytiker wichtigste Eigenschaft der Kieselflusssäure ist, in Kali-, Natron-, Baryt- und einigen anderen Salzen Fällungen von Kieselfluormetallen zu bewirken, die sich in Wasser schwer, im Weingeist nicht auflösen. Weil diese Fällungen eine bestimmte und bekannte

Zusammensetzung besitzen, so lässt sich aus ihrem Gewichte in vielen Fällen das betreffende Metall oder Oxyd des mittelst Kieselflusssäure zerlegten Salzes sehr genau betimmen. Dass dessenungeachtet diese Methode bezüglich der Kali- und Natron-Salze so selten angewendet wird, dürfte ausser dem Mangel an zahlreichen Beleg-Analysen auch darin seine Erklärung finden, dass derartige Bestimmungen die Anwendung gewogener getrockneter Filter und eine entsprechende Behandlung fordern, denen die Chemiker gern aus dem Wege zu gehen pflegen.

Als ich im Jahre 1863 einige Kieselfluorverbindungen zu studiren begann, erkannte ich bald, von welchem Nutzen es wäre, wenn sich eine Methode ausfindig machen liesse, das Kieselfluor-Kalium und Natrium maassanalytisch zu bestimmen. Da die wässrige Auflösung dieser Verbindungen stark sauer reagirt, so richtete ich hierauf mein Augenmerk und untersuchte, welche Mengen von Normalkalilauge erforderlich waren, um in *gewogenen* Quantitäten der in heisser Lösung befindlichen und mit Lakmustinctur versetzten Kieselfluormetalle die alkalische Reaction eben eintreten zu lassen. Da die Normalkalilauge, in einem Liter 47,12 Grm. Kali enthält, so war die Beziehung der verbrauchten Kubikcentimeter der Normalkalilauge zu den Quantitäten der Kieselfluormetalle leicht festzustellen und es ergab sich, dass dieselbe ihren genauen Ausdruck findet in der längst bekannten Gleichung: $RFl,SiFl_2 + 2KO = RFl + 2KFl + SiO_2$; wo das R Kalium oder Natrium bedeuten kann.

Indem ich mich im Folgenden auf die maassanalytische Bestimmung, als die Grundlage, wiederholt berufen werde, so ist es nothwendig dieselbe hier eingehender zu betrachten.

Gesetzt den Fall, es sei das Kieselfluorkalium maassanalytisch zu bestimmen. Dasselbe wird, wie sich aus der obigen Gleichung ergiebt, durch zwei Aequivalente Kali vollständig zerlegt, wobei Fluorkalium und Kieselerde entstehen. Damit diese Zerlegung rasch vor sich gehe, ist es nothwendig, die heisse Lösung des Salzes der Einwirkung der Normalkalilauge auszusetzen. — Ich pflege bei derarti-

gen Bestimmungen in folgender Art vorzugehen. Das zu bestimmende Kieselfluorkalium wird entweder in einer geräumigen Porcellanschale oder auch in einem Becherglase, je nach seiner Qualität von 0,1 — 1 Grm. mit 200—500 Kubik-Centimeter kochenheissem Wasser übergossen und etwas Lakmustinctur zugesetzt. Nun kann man auf doppelte Art verfahren:

1. Nach der ersten Art setzt man der rothgefärbten Flüssigkeit aus der Quetschhahnbürette so lange Normalkalilauge vorsichtig zu, bis dieselbe *eben blau* wird. Um die Bürette vor den heissen aufsteigenden Dämpfen zu schützen, ist es nothwendig, oberhalb des Quetschhahns eine gut passende durchbohrte Scheibe von Pappe oder Kartenpapier anzubringen, welche als Schirm wirkt.

Um sicher zu sein, dass alles Kieselfluorkalium gelöst und zerlegt ist, muss man die Flüssigkeit zum Kochen erhitzen und das Kochen einige Minuten unterhalten; sollte sich die Flüssigkeit neuerdings roth färben, so setzt man die Normalkalilauge bis zum Eintritt der alkalischen Reaction zu. Das Kochen hat auch noch den Vortheil den Punkt des Eintrittes der blauen Färbung recht scharf beurtheilen zu können.

2. Nach der zweiten Art setzt man der heissen Lösung überschüssige Normalkalilauge zu, kocht und setzt, nachdem man sicher sein kann, dass die Zerlegung stattgefunden, Normalsäure zu, bis die Flüssigkeit roth wird. Nun geht man wieder mit der Normalkalilauge zurück, bis die Flüssigkeit *eben blau* wird; die Menge der verbrauchten Normalsäure wird von der Menge der Normalkalilauge in Abzug gebracht.

Bei guter Arbeit bekommt man nach beiden Arten dasselbe Resultat. Porcellanschalen bieten Bechergläsern gegenüber den Vortheil, dass man in denselben viel rascher erhitzen kann und dass selbe nicht leicht springen; während man, wenn das Leuchtgas zum Erhitzen angewendet wird, mit den Bechergläsern sehr behutsam umgehen muss, falls der Versuch nicht verloren gehen soll. — Man erkennt das Ende der Zerlegung auch daran, dass die Einfallsstelle des Alkali von der andern Flüssigkeit nicht unterschieden werden

kann. Ich pflege gewöhnlich nach vollendetem Versuche die Flüssigkeit aus der Porcellanschale in ein Becherglas zu giessen und nun 1—2 Toopfen Normalsäure zuzusetzen; wurde richtig gearbeitet, so muss die Flüssigkeit eine deutliche Farbenveränderung zeigen.

Um aus der Zahl der verbrauchten C. C. Normalkalilauge die Menge des Kieselfluorkaliums zu bestimmen, gebraucht man die obige Zerlegungsgleichung. Setzen wir die Aequivalente von Kalium = 39,12; von Silicium = 14,0 und von Fluor = 19; so ist das Aequivalent des Kieselfluorkaliums = KFl, $SiFl_2$ = 110,12. Da ein Aequivalent dieses Salzes zu seiner Zerlegung 2 Aequivalente Kali bedarf, so berechnet sich hieraus, dass ein C. C. Normalkalilauge = 0,04712 Grm. Kali, entsprechen müsse, 0,05506 Grm. Kieselfluorkalium.

Sehr zahlreiche Versuche, welche an gewogenen Mengen des reinen Salzes angestellt wurden, haben bewiesen, dass sich das Kieselfluorkalium auf diese Art sehr rasch und genau bestimmen lasse.

Die analoge Formel und das gleiche Verhalten des übrigens viel leichter löslichen Kieselfluornatriums $NaFl,SiFl_2$, liessen es mit Bestimmtheit voraussehen, dass sich auch dieses in ganz gleicher Art werde bestimmen lassen, was durch die Versuche vollkommen bestätigt wurde.

Da das Aequivalent dieses Salzes, Natrium = 23 gesetzt, 94 beträgt, so entspricht je 1 C. C. Normalkalilauge 0,047 Grm. Kieselfluornatrium. Da sich die Kieselflusssäure $HFl, SiFl_2$ beim Zusammenkommen mit Kali zunächst in Kieselfluorkalium verwandelt, dessen Quantität sich acidimetrisch scharf bestimmen lässt, da ferner die Endproducte der Zerlegung dieselben sind, wie beim Kieselfluorkalium; so ergiebt sich daraus, dass auch die Kieselflusssäure durch Normalkalilauge genau bestimmt werden könne, falls sie keine fremden Säuren enthält.

Zu Folge der Gleichung $HFl, SiFl_2 + 3KO = 3KFl + SiO_2 + HO$ bedarf 1 Aequivalent der Säure 3 Aeq. Kali zur Zerlegung; da nun das Aequiv. der Säure = 72, so berechnet sich hieraus sogleich, dass 1 C. C. Normalkalilauge 0,024 Grm. $HFl, SiFl_2$ entsprechen müsse.

Es muss hier noch bemerkt werden, dass man bei der Bestimmung der Kieselflusssäure nach der zweiten Art verfahren, d. h. dieselbe mit Normal-Kalilauge übersättigen müsse, da eine wässerige Kieselflusssäure beim Kochen etwas flüchtig ist, und man somit, wenn nach der ersten Art operirt würde, Verlust erleiden könnte.

Nach diesen nothwendigen Erörterungen kommen wir nun zum eigentlichen Gegenstande.

1. Anwendung der Kieselflusssäure zur Analyse der Kalisalze.

Eine sehr grosse Anzahl Kalisalze kann mittelst Kieselflusssäure ebenso rasch als genau analysirt werden. — Bringt man nämlich zu dem Kalisalze eine genügende Menge Kieselflusssäure und hierauf, nachdem die Zerlegung, die man durch gelindes Erwärmen unterstützen kann, stattgefunden hatte, das gleiche Volum reinen starken Weingeist hinzu, so fällt sich Kieselfluorkalium, welches nach dem vollständigen Absetzen in einem Filter gesammelt, und so lange mit Weingeist (gleiche Volumina starker Weingeist und Wasser) gewaschen wird, bis das Filtrat auf empfindlichem blauen Lakmuspapier nicht mehr sauer reagirt. Das Filter wird hierauf in einer Porcellanschale mit heissem Wasser übergossen, Lakmustinctur zugesetzt und in der bekannten Art weiter verfahren.

Es ist hierbei nothwendig, dass man das Gefäss, in welchem die Fällung vorgenommen wurde, nach dem Aussüssen mit Weingeist, innen und an den Rändern mit heissem Wasser auswasche und diess Waschwasser zu dem Filter bringe, da man sonst Verlust erleidet, indem Theile des durchscheinenden Niederschlags an dem Glase haften bleiben und leicht übersehen werden können. Aus der Zahl der verbrauchten C. C. Normalkalilauge findet man das Kalium, mittelst des Factors $0{,}01956 = \frac{0{,}03912}{2}$; das Kali mittelst des Factors $0{,}02356 = \frac{0{,}04712}{2}$

Diese Zahlen ergeben sich sogleich, wenn man berücksichtigt, dass jedes Aequivalent Kalium oder Kali des mit

Kieselflusssäure behandelten Kalisalzes, ein Aequivalent Kieselflurokalium liefert, welches durch 2 Aequivalente Kali zerlegt wird.

Die Frage, was für Kalisalze in gleicher Art untersucht werden können, kann nur im allgemeinen beantwortet werden. Es versteht von sich selbst, dass die Säure, woran das Kali gebunden ist, in Weingeist löslich sein müsse, da sie durch Auswaschen beseitigt werden muss. — Ferner muss Borsäure ausgeschlossen bleiben, wegen der möglichen Bildung von Fluorborkalium, worauf ich übrigens noch speciell zu reden komme; ebenso müssen grössere Mengen freier Säure (namentlich der Schwefelsäure), wenn sie flüchtig sind, vorher durch Verdampfen beseitigt werden, da man sonst leicht ein zu niedriges Resultat erhält.

Hat man es mit Kalisalzen von bestimmter Zusammensetzung zu thun, so ist durch eine genaue Bestimmung des Kali auch die betreffende Säure und die ganze Verbindung genau bestimmt. — Um die betreffende Säure zu berechnen, ist es nur nothwendig die Zahl der verbrauchten C. C. Normalkalilauge mit dem entsprechenden Factor zu multipliciren. Dieser wird jedoch, wie sich leicht ergibt, ganz analog wie der des Kaliums oder Kalis berechnet, indem man das durch die Zahl 1000 getheilte Aequivalent der betreffenden Säure durch 2 dividirt. So wurde z. B. gefunden, dass 0,3 Grm. schwefelsaures Kali, in Kieselfluorkalium umgesetzt, 6,86 C. C. Normalkalilauge erforderten; hieraus ergibt sich durch Multiplication mit der Zahl 0,02356, die Kalimenge zu 0,1616 Grm.; die Menge der Schwefelsäure, deren Aequivalent = 40 durch Multiplication mit der Zahl $0{,}020 = \frac{0{,}040}{2}$ zu 0,1372 Grm. Schwefelsäure. Es wurde also gefundeu:

Kali	0,1616 Grm.	oder in Procenten Kali	53,87 p.C.
Schwefels.	0,1372 „	Schwefelsäure	45,73 p.C.
Summa	0,2988 Grm.	Summa	99,60

Will man aus der Zahl der verbrauchten C. C. Normalkalilauge die ganze Verbindung berechnen, so ergibt sich leicht, dass man, falls sie *ein Aequivalent* Kalium oder Kali enthält, den Factor findet, indem man mit dem durch 1000

dividirten Aequivalente multiplicirt, und das Product durch 2 dividirt. So erhalten wir z. B. in unserem Falle beim schwefelsauren Kali, dessen Aequivalent = 87,12, durch Multiplication von $\frac{6{,}86 \text{ C.C.} \times 0{,}08712}{2} = 0{,}2988$ Grm. wie oben.

Enthält jedoch die Verbindung 2 *Aequivalente* Kalium oder Kali, wie z. B. das gelbe Blutlaugensalz $2KCy,FeCy + 3HO$, so muss man das erhaltene Product schliesslich durch 4 dividiren, da die hier resultirenden 2 Aequivalente Kieselfluorkalium zu ihrer Zerlegung 4 Aequivalente Kali brauchen.

Bezüglich der Menge und Beschaffenheit der zu diesen Versuchen bestimmten Kieselflusssäure ist noch Folgendes nachzutragen. — Am besten wendet man frische Kieselflusssäure an, da dieselbe beim längeren Stehen das Material der Glasgefässe angreift und sich so verunreinigt. — Ich arbeite meist mit 3—5 prctg. Säure; in der Regel ist eine stärkere Säure einer schwächeren vorzuziehen. Um einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Quantität der zu verwendenden Säure zu besitzen, vergleicht man die Aequivalente der in Betracht kommenden Verbindungen und wendet 2—6 mal mehr Kieselflusssäure an, als der Rechnung zu Folge entsprechen sollte, was namentlich dort nothwendig ist, wo die vorhandene Säure mit dem Kali ein in Weingeist unlösliches Salz bilden könnte, z. B. beim neutralen weinsauren Kali, wo sich bei wenig Kieselflusssäure der im Weingeist unlösliche Weinstein ausscheiden würde.

I. Die Versuche. 1. *Kaliumplatinchlorid.* Das Kaliumplatinchlorid wird von der Kieselflusssäure sehr leicht zerlegt, namentlich bei gelindem Erwärmen.

Setzt man nach stattgefundener Zerlegung (was man daran erkennt, dass der gelbe Bodensatz vollständig verschwunden ist) ein gleiches Volum starken Weingeistes hinzu, so scheidet sich das Kieselfluorkalium vollständig ab. Hatte man vorher erwärmt, so lässt sich die Abkühlung des Gefässes durch Einstellen in kaltes Wasser beschleunigen. Man kann schon nach 5 Minuten filtriren, da sich das Kieselfluorkalium rasch absetzt.

Die erhaltenen Resultate stimmen mit der Theorie vollkommen überein. Ich fand z. B. 0,336 Grm. ($KCl, PtCl_2$) wurden mit 5 C.C. Kieselflusssäure = 0,2 Grm. ($HFl,SiFl_2$) behandelt, die Fällung forderte 2,7527 C.C. Normalkalilauge.*)

Da das Aequivalent von $KCl, PtCl_2 = 244{,}43$, so berechnet sich die Menge des Kaliumplatinchlorids zu $\frac{2{,}7527 \times 0{,}24443}{2} = 0{,}3364$ Grm., was sehr gut übereinstimmt. — Ganz ähnliche Resultate lieferten mir andere Versuche. — Dieses Verhalten des Kaliumplatinchlorids setzt uns in den Stand, die Gewichsbestimmung desselben zu umgehen, und sie durch die rasch ausführbare Maassanalyse zu ersetzen; auch bietet sie eine neue Controle einer stattgefundenen Gewichtsbestimmung. Ich wende diese Methode bei technischen Bestimmungen des Kali gerne an. Das Platinchlorid enthaltende Filtrat kann oft neuerdings zur Fällung des Kaliums dienen, wenn man durch Zusatz einer genügenden Menge reinen Chlornatriums die Kieselflusssäure ausfällt.

Anmerkung. Da das Rubidiumplatinchlorid dasselbe Verhalten zeigt, so lässt sich dasselbe benutzen, um es mittelst Kieselflusssäure zu zerlegen, wo sich nach Entfernung der überschüssigen Kieselflusssäure durch Chlornatrium, das abgeschiedene Platinchlorid neuerdings zur Fällung des Rubidiumplatinchlorids aus Rubidium-haltenden Laugen benutzen lässt.

2. *Chlorkalium.* 0,127 Grm. KCl erhielten 5 C.C. Kieselflusssäure = 0,2 Grm. ($HFl,SiFl_2$).

Das gefällte Kieselfluorkalium forderte 3,406 C.C. Normalkalilauge, hieraus ergiebt sich, das Aequivalent des KCl = 74,58 gesetzt, die Menge des Chlorkaliums zu 0,127 Grm. wie oben.

*) Die gebrauchte Kalilauge, etwas schwächer als normal, musste mit dem Factor 0,9331 multiplicirt werden, um sie auf Normalkalilauge zu berechnen, woraus sich die Decimalstellen hier und in der Folge erklären.

3. *Chlorsaures Kali.* 0,552 Grm. KO,ClO_5 erhielten 15 C.C. Kieselflusssäure = 0,6 Grm. ($HFl,SiFl_2$).

Die Fällung forderte 9,051 Normalkalilauge, hieraus berechnet sich, das Aequivalent des $KO,ClO_5 = 122,58$ gesetzt, die Menge desselben zu 0,5547. — Es muss jedoch bemerkt werden, dass das Salz 0,15 p.C. Chlorkalium enthielt.

4. *Saures chromsaures Kali.* 1 Grm. ($KO,2CrO_3$) erhielt 15 C.C. Kieselflussäure = 1 Grm. ($HFl,SiFl_2$); die Flüssigkeit, welche ihre Farbe bald zu ändern begann, wurde nach 10 Minuten filtrirt. — Das gefällte schwachgelb gefärbte Kieselfluorkalium forderte 13,438 C.C. Normalkalilauge, hieraus berechnet sich, das Aequivalent $KO,2CrO_3 = 147,59$ gesetzt, die Menge desselben zu 0,9916 Grm.

Hier fehlen 0,84 p.C.

5. *Weinstein.* 1 Grm. lufttrockener Weinstein erhielt 20 C.C. Kieselflusssäure = 1 Grm. ($HFl,SiFl_2$); der Feuchtegehalt wurde durch einen besondern Versuch zu 1,6 Procent bestimmt. Das gefällte Kieselfluorkalium forderte 10,451 Normalkalilauge, hieraus berechnet sich, das Aequivalent, $KO,\bar{T} + HO = 188,12$ gesetzt, die Menge des Weinsteins zu 0,9829 Grm., was zu dem ermittelten Feuchtegehalte gut stimmt; der Kaligehalt berechnet sich zu 0,24621 Grm. d. h. zu 24,62 Procent.

6. *Gelbes Blutlaugensalz.* Obgleich dieses Salz bei seiner Zerlegung durch Kieselflusssäure Ferrocyanwasserstoffsäure liefert, welche sich unter Zerlegung bald blau färbt und hierbei etwas Berlinerblau absetzt, so erhält man bei rascher Arbeit ziemlich befriedigende Resultate. 0,5 Grm. ($2KCy, FeCy + 3HO$) erhielten 10 C.C. Kieselflusssäure = 0,4 Grm. ($HFl,SiFl_2$).

Die Fällung forderte 9,424 C.C. Normalkalilauge, hieraus berechnet sich, das Aequivalent des Salzes zu 211,24 gesetzt, die Menge der Salzes zu 0,4976 Grm. Hierbei muss in Folge der Formel, die 2KCy nachweist, das in gewöhnlicher Art berechnete Product noch durch 2 dividirt werden. Die gefundene Salzmenge beträgt 99,53 p.C.

7. *Neutrales oxalsaures Kali.* Das käufliche Salz wurde durch Umkrystallisiren gereinigt und hernach durch Pres-

sen zwischen Filtrirpapier getrocknet. 0,5 Grm. des Salzes erhielten 15 C.C. Kieselflusssäure = 0,6 Grm. ($HFl,SiFl_2$).

Die Fällung erhielt 10,78 C.C. Normalkalilauge, woraus sich, das Aequivalent von $KO,\bar{O} + 92{,}12$ gesetzt, die Menge des Salzes zu 0,4965 Grm. oder zu 99,31 p.C. berechnet. — Die Menge des Kalis berechnet sich zu 2,0538 d. h. zu 50,76 p.C., während die Theorie 51,15 p.C. fordert.

8. *Salpetersaures Kali.* 0,498 Grm. KO,NO_5 erhielten 20 C.C. Kieselflusssäure = 0,8 Grm. ($HFl,SiFl_2$).

Die Fällung erhielt 9,845 Normalkalilauge, hieraus berechnet sich, das Aequivalent von $KO,NO_5 = 101{,}12$ gesetzt, die Menge des Salpeters zu 0,4978 Grm. wie oben.

9. *Schwefelsaures Kali.* 0,3 Grm. (KO,SO_3) erhielten 10 C.C. Kieselflusssäure = 0,67 Grm. ($HFl,SiFl_2$).

Die Fällung erhielt 6,86 C.C. Normalkalilauge, hieraus berechnet sich, das Aequivalent von $KO,SO_3 = 87{,}12$ gesetzt, die Menge desselben zu 0,2988 Grm.

Schon aus diesen Versuchen ergibt sich die Anwendbarkeit der Methode zur Analyse der Kalisalze; auch zeigen dieselben, dass sich das Kalium oder Kali in dieser Art sehr bequem in Verbindungen bestimmen lässt, deren Analyse nach der gewöhnlichen Art sehr umständlich ist.

II. Anwendung der Kieselflusssäure zur Analyse der Natronsalze.

Alles, was oben über die Bestimmung der Kalisalze gesagt wurde, gilt von den Natronsalzen; es muss jedoch hier sorgfältig darauf geachtet werden, dass man die erhaltene Fällung des Kieselfluornatriums nicht früher filtrire, als bis sie sich vollständig abgesetzt hat. Versuche haben nämlich ergeben, dass es bei Ausserachtlassung dieser Vorsicht sehr leicht geschieht, dass sich das Filtrat nach einiger Zeit trübt und etwas Kieselfluornatrium absetzt. Auch wurde es vortheilhaft befunden bei der Fällung der Natronsalze das doppelte Volum Weingeist zuzusetzen, da sich alsdann der Niederschlag schneller absetzt. So schnell wie das Kieselfluorkalium fällt das Kieselfluornatrium nicht zu Boden, es bedarf zum vollständigen Absetzen viel Zeit, obgleich es sich flockig-körnig ausscheidet. — Die Bestim-

mung des Natriums oder Natrons als Kieselfluornatrium aus seinen Salzen verdient noch mehr Beachtung als jene des Kaliums, da es zu den wenigen in Wasser schwer, in Weingeist unlöslichen Verbindungen des Natriums gehört und eine constante Zusammensetzung besitzt.

Die Versuche. 10. *Natriumplatinchlorid.* Es wurde eine Platinchloridlösung mit einer gewogenen Menge Natriumchlorid versetzt, und in der so erhaltenen Auflösung des Natriumplatinchlorid das Chlornatrium zu bestimmen versucht. Genommen 0,197 Grm. Chlornatrium und 10 C.C. Kieselflusssäure = 0,67 Grm. ($HFl,SiFl_2$). Die Fällung forderte 6,7463 C.C. Normalkalilauge, und hieraus berechnet sich, NaCl = 58,46 gesetzt, die Menge des Chlornatriums zu 0,1971 Grm., wie oben. — Da sich demnach in einem Gemenge von Platinchlorid und Natriumplatinchlorid das Chlornatrium scharf bestimmen lässt, so kann man hievon bei Trennungen des Kali von Natron Gebrauch machen. Es lässt sich nämlich nicht allein in dem erhaltenen Kaliumplatinchlorid die Menge des Kali maassanalytisch bestimmen, sondern man kann auch auf eine viel bequemere und einfachere Art als bisher, in dem Filtrate die Menge des Natriums, Natrons oder Chlornatriums durch Ausfällen mittelst Kieselflusssäure bestimmen. Ich habe diese Methode an gewogenen Mengen von Kalium- und Natrium-Salzen geprüft, und ganz zufriedenstellende Resultate erhalten.

11. *Chlornatrium.* Genommen 0,491 Grm. Chlornatrium und 25 C.C. Kieselflusssäure = 1 Grm. ($HFl,SiFl_2$). Die Fällung forderte 16,796 C.C. Normalkalilauge, hieraus berechnet sich, NaCl = 58,46 gesetzt, die Menge des Chlornatriums zu 0,4909 Grm. wie oben.

12. *Schwefelsaures Natron.* Genommen 0,5 Grm. (NaO,SO_3) und 20 C.C. Kieselflusssäure = 0,9 Grm. ($HFl,SiFl_2$). Die Fällung forderte 14,09 C.C. Normalkalilauge; hieraus berechnet sich, das Aequivalent des $NaO,SO_3 = 71$ gesetzt, die Menge des schwefelsauren Natrons zu 0,5002 Grm., wie oben.

13. *Phosphorsaures Natron.* 1 Grm. krystallisirtes phosphorsaures Natron wurde mit 12 C.C. Kieselflusssäure = 0,5 Grm. ($HFl,SiFl_2$) versetzt. Die Fällung forderte 11,01 C.C.

Normalkalilauge und hieraus berechnet sich, das Aequivalent des $2NaO,HO,PO_5 + 24$ aq. = 358 gesetzt, die Menge des phosphorsauren Natrons zu 0,9854 Grm. Der Verlust von 1,46 p.C. des Salzes dürfte auf Rechnung der eingeschlossenen Mutterlauge kommen, da es bei krystallisirten wasserreichen Salzen schwer hält, sie von dem richtigen Wassergehalte zu erhalten.

14. *Phosphorsalz.* 1 Grm. krystallisirtes Phosphorsalz mit der genügenden Menge Kieselflusssäure gefällt. Die Fällung forderte 9,331 C.C. Normalkalilauge und hieraus berechnet sich, das Aequivalent von $NH_4O,NaO,PO_5 + 8Aq$ = 209 gesetzt, die Menge des Natrons zu 14,46 p.C. statt der theoretischen 14,83 p.C., die Menge des Salzes zu 0,97501 Grm. oder zu 97,5 p.C. Auch hier schlossen die Krystalle Mutterlauge ein, wodurch sich der Verlust erklärt.

Aus den hier mitgetheilten Beispielen erhellt die Anwendbarkeit der Kieselflusssäure zur Analyse der Natronsalze zur Genüge.

III. Anwendung der Kieselflusssäure bei Scheidungen.

Die Kieselflusssäure bietet häufig ein vortreffliches Mittel dar, das Kali und Natron von Stoffen zu scheiden, die sich auf eine andere Art von denselben nur schwierig trennen lassen. Die Anwendung der Kieselflusssäure zu diesen Zwecken fordert, dass die betreffende Auflösung mit Weingeist verdünnt werden könne, ohne ausser dem Kieselfluoralkalimetall etwas anderes abzuscheiden.

Ist diese Bedingung vorhanden, so kann man gewöhnlich die Menge der Alkalimetalle genau bestimmen. In dem Falle, wo die Auflösung mit Weingeist nicht verdünnt werden darf, kann man jedoch in Folge der Schwerlöslichkeit der Kieselfluormetalle in Wasser von dem Verhalten Gebrauch machen zur qualitativen Nachweisung der Alkalimetalle, namentlich des Kali, wenn nicht allzugeringe Mengen derselben vorhanden sind. Um die Natur des Niederschlages näher zu bestimmen, wäscht man ihn mit Weingeist aus und prüft ihn auf seine Flammfärbung; die gelbe Färbung verräth das Natron, die violette das Kali, betrachtet man die Färbung der Flamme durch ein Kobaltglas, so

kann man auch kleine Mengen Kali neben viel Natron erkennen. — Hat man es mit Verbindungen zu thun, welche Kali und Natron enthalten, so ist es bisweilen vortheilhaft die beiden Alkalimetalle gemeinschaftlich als Kieselfluormetalle auszufällen. Dieses Gemenge lässt sich durch Erhitzen mit Schwefelsäure in schwefelsaure Salze, durch Erhitzen mit Salmiak in Chlormetalle verwandeln, so dass man alsdann die gewöhnlichen Methoden zur Trennung des Kali von Natron anwenden kann — Ich habe es auch versucht, in diesem Niederschlage das Kieselfluorkalium auf folgende Art zu bestimmen. Die erhaltene Fällung wurde, nachdem sich der Weingeist verflüchtigt hatte, mit einer bei mittlerer Temperatur vollkommen gesättigten Auflösung von Kieselfluorkalium übergossen und fleissig umgerührt. Nach einiger Zeit wurde die Lösung filtrirt. Es geschah diess jedoch erst, nachdem sich der Bodensatz vollkommen abgesetzt hatte, und wurde hiebei die Vorsicht beobachtet nichts von dem Bodensatze auf das Filter zu bringen. Auf diesen wurde wiederum frische Kieselfluorkaliumlösung gegossen, fleissig umgerührt u.s.w. und Alles im Ganzen so oft wiederholt, bis 20 C.C. des mit Lakmustinctur versetzen Filtrates ebensoviel Normalkalilauge erforderten als 20 C.C. der Kieselfluorkaliumlösung für sich allein; alsdann konnte angenommen werden, dass alles Kieselfluornatrium bereits aufgelöst worden ist. Die in dieser Art angestellten Probeanalysen haben mir befriedigende Resultate in dem Falle geliefert, wenn die Kalimenge nicht allzugering war, und wenn auch keine grossen Mengen von Kieselfluornatrium vorhanden waren.

Langwierig ist der Versuch auf jeden Fall, da sich das Kieselfluornatrium nur langsam auflöst. Ich habe es deshalb versucht, den Versuch in folgender Weise abzuändern. Das Gemenge der beiden Kieselfluormetalle wurde mit einer genügenden Menge Kieselfluorkaliumlösung übergossen und unter fleissigem Umrühren bis zum Kochen rasch erhitzt. Das Gefäss wurde nun, um die Abkühlung bis zur gewöhnlichen Temperatur zu beschleunigen, in kaltes Wasser eingestellt und zum Ersatze des verdampften Wassers, so viel desselben zugefügt, bis der Wasserspiegel seinen früheren

durch einen Strich bezeichneten Stand wieder einnahm. Nach dem vollständigen Erkalten wurde filtrirt, und in gleicher Art noch einmal verfahren. Schliesslich digerirte ich den Bodensatz bei mittlerer Temperatur mit Kieselfluorkaliumlösung. Auf dieselbe Art wurden, jedoch in viel kürzerer Zeit, befriedigende Resultate erhalten, wenn die oben genannten Bedingungen vorhanden waren.

An diesem Orte kann ich auch der Versuche erwähnen, die ich anstellte, um in Gemengen der Kali- und Natron-Salze, das Kali durch Kochen mit *Kieselfluornatrium* als Kieselfluorkalium abzuscheiden. Kocht man eine derartige Auflösung der Kali- und Natron-Salze mit einer, zur Umsetzung des Kaliums in Kieselfluorkalium *vollkommen ausreichenden* Menge Kieselfluornatrium, so bildet sich das viel schwerer lösliche Kieselfluorkalium. Dieses ist *in Salzlösungen noch viel schwieriger löslich* als in Wasser, und fällt mit dem überschüssig angewendeten Kieselfluornatrium, welches ein ganz gleiches Verhalten zeigt, gemengt zu Boden. Giesst man nach dem vollständigen Erkalten die obere Flüssigkeit ab, und verfährt dann nach einer der oben beschriebenen Arten, so kann man das Kiselfluorkalium hernach bestimmen. — Leider giebt auch dieses Verfahren dort keine genügenden Resultate, wo man es am meisten brauchen könnte, nämlich wenn kleine Kalimengen neben viel Natronsalzen vorkommen. Ist jedoch die vorhandene Kalimenge nicht zu gering und die Menge der Natronsalze nicht zu bedeutend, so sind die erhaltenen Resultate ganz befriedigend.

Ist nun das Kali und Natron an eine und dieselbe Säure gebunden, so dass zwei Salze von analoger Zusammensetzung neben einander vorkommen, so kann man häufig in dem gewogenen Salzgemenge die Quantität der Säure bestimmen, wenn man ermittelt, wie viel C.C. Normalkalilauge das Gemenge der durch Kieselflusssäure gefällten Kieselfluormetalle zur Zersetzung erforderte. Nehmen wir z. B. an, wir hätten ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron, worin auf x Aequivalente schwefelsauren Kalis y Aequivalente schwefelsaures Natron vorhanden wären. Diese x Aequivalente schwefelsauren Kalis fordern,

zu Kieselfluorkalium umgesetzt, 2x Aequivalente Kali, und die y Aequivalente schwefelsauren Natrons 2y Aequivalente Kali, also das Gemenge im Ganzen 2 (x + y) Aequivalent Kali. Berechnen wir aus der verbrauchten Menge Kali die Menge der Schwefelsäure, so erhalten wir die darin auch wirklich verbundenen (x + y) Aequivalente Schwefelsäure.

Um also in derartigen zulässigen Fällen die Menge der Säuren zu berechnen, rechnet man gerade so, als wenn man es mit einem einfachen Salze zu thun hätte. Auf diese Art wurde z. B. folgende Aufgabe aufgelöst: Wie viel Weinsteinsäure enthält das Seignettesalz?

1 Grm. des fein zerriebenen Salzes wurde zwischen Filtrirpapier gepresst, und mit 20 C.C. Kieselflusssäure = 0,8 Grm. ($HF, SiFl_2$) zusammengebracht. Das erhaltene Gemenge von Kieselfluorkalium und Kieselfluornatrium erhielt 14,155 C.C. Normalkalilauge, woraus sich, das Aequivalent der Weinsteinsäure $C_4H_2O_5 = 66$ gesetzt, die Menge der Weinsteinsäure zu 46,711 p.C. berechnet, während die Theorie 46,79 p.C. verlangt. — Zu einem zweiten Versuche wählte ich einen Krystall von Seignettesalz. Bekanntlich schliessen die Krystalle dieses Salzes gewöhnlich etwas Mutterlauge ein. Genommen wurde 1 Grm. Seignettesalz, die Fällung forderte 13,39 C.C. Normalkalilauge woraus sich zu Folge der eingeschlossenen Mutterlauge 44,187 p.C. Weinsteinsäure berechnen. Hat man in einem solchen Salzgemenge die Quantität der Säure genau bestimmt, so kann man hernach, da nun das Gewicht des Salzgemenges und der Säure bekannt ist, auch die Menge des Kalis und Natrons berechnen, wenn sonst keine andere Substanz in der Verbindung vorhanden war.

Bezüglich der Scheidung des Kalis und Natrons von anderen Substanzen, habe ich mit Bezug auf die Trennung derselben von Uranoxyd, Chromoxyd und Lithion specielle Versuche angestellt. — Kali und Natron können vom Uranoxyd mit Leichtigkeit geschieden werden, wenn man die Vorsicht nicht verabsäumt, die Kieselflusssäure- und Alkohol-haltende Flüssigkeit vor dem directen Sonnenlichte zu schützen. Setzt man nämlich die Flüssigkeit den Sonnenstrahlen aus, so wird schwerlösliches Kieselfluoruranür ausgeschieden,

welches sich den Kieselfluoralkalien beimengt. Die mit Einhaltung der nothwendigen Vorsicht angestellten Probeversuche haben mir vollkommen befriedigende Resultate geliefert, selbst wenn mässige Mengen freier Säuren vorhanden waren. Es wurde z. B. genommen 0,5 Grm. salpetersaures Uranoxyd, 0,2 Grm. Natriumchlorid, 1 C.C. Salzsäure (spec. Gew. = 1,11) nebst der genügenden Menge Kieselflusssäure und Weingeist. Die Fällung forderte 6,81 C.C. Normalkalilauge, woraus sich die Menge des Chlornatriums zu 0,199 Grm. berechnet.

Ueber die Trennung des Kali vom Chromoxyde habe ich am Chromalaun Versuche angestellt. Ehe die Auflösung mit Kieselflusssäure und Alkohol versetzt wurde, wurde dieselbe einige Zeit gekocht, wodurch die *grüne Modification* entstand, in deren Lösung Weingeist keine Fällung erzeugt. Die nach dieser Behandlung erzielten Resultate waren sehr befriedigend. Ich erhielt z. B.: Genommen 0,885 Kalichromalaun. Das gefällte Kieselfluorkalium forderte 3,5458 C.C. Normalkalilauge, woraus sich, das Aequivalent von KO, $SO_3 + Cr_2O_3, 3SO_3 + 24HO = 499{,}6$ gesetzt, die Menge des Chromalauns zu 0,8857 Grm berechnet, wie oben.

Auch die Versuche, im Kalialaun das Kali zu bestimmen, gaben genügende Resultate. Hierbei ist es jedoch nothwendig, der Flüssigkeit wenig Weingeist zuzusetzen; setzt man die gewöhnlich angewendete Weingeistmenge zu, so scheidet sich eine klebrige Masse, wahrscheinlich schwefelsaure Thonerde aus, die sich bekanntlich in starkem Weingeiste schwer auflöst. Hat sich ein derartiger Absatz gebildet, so setzt man entweder etwas Wasser zu und rührt fleissig um, oder man erhitzt, wobei sich etwas Weingeist verflüchtigt und der Bodensatz in Folge dessen allmählich auflöst.

Als 1,591 Grm. Alaun von Tolfa genommen wurden, forderte das erhaltene Kieselfluorkalium 6,625 C.C. Normallauge, woraus sich, das Aequivalent von $KO, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 24HO = 474{,}38$ gesetzt, die Menge des Alauns zu 1,571 Grm. berechnet. Fragt man nach dem darin vorhandenen Kali, so berechnet sich dessen Menge zu 0,15609 Grm. statt der darin vorhandenen 0,15888 Grm.

Auch über die Scheidung des Kali und Natron vom Lithion wurden Versuche angestellt, nachdem ich entgegen der Angabe der Lehrbücher gefunden hatte, dass das Kieselfluorlithium ein im Wasser leicht lösliches Salz sei, welches auch von *wässerigem Weingeist* aufgenommen wird. Während 100 Theile Weingeist von 79 Gewichtsprocent Alkoholgehalt ungefähr 0,4 Theile des Salzes aufnehmen, löst Weingeist von 46 p.C. per 100 ungefähr 4 Theile des krystallisirten Salzes ($LiFl,SiFl_2+2HO$) auf. Diese Löslichkeit, obgleich gering, reicht dennoch zur Scheidung der Alkalien von dem Lithion aus, und bietet namentlich ein bequemes Mittel dar, die Lithionpräparate auf ihre Verunreinigung durch Alkalisalze zu prüfen. Es ist hierbei nothwendig, den Weingeistzusatz so zu bemessen, dass der Alkoholgehalt ungefähr 35—40 Gewichtsprocent beträgt, und dass auf einen Gewichtstheil des vorhandenen Lithionsalzes über 25 Gewichtstheile der weingeistigen Flüssigkeit kommen. Das erhaltene Kieselfluormetall wird mit Weingeist von demselben Alkoholgehalte bis zum Aufhören der sauren Reaction gewaschen.

Die angestellten Probeanalysen, an Gemengen des schwefelsauren Lithiums mit schwefelsaurem Kali und Chlornatrium gemacht, haben mir ganz befriedigende Resultate geliefert. Man kann diese Methode bei der Bestimmung des Lithions als phosphorsaures Lithion anwenden, um das gewogene Salz auf seine Reinheit zu prüfen. Löst man es nämlich in Kieselflusssäure auf und versetzt mit der entsprechenden Menge Weingeist, so darf sich, falls das Salz rein war, kein Kieselfluornatrium ausscheiden. Ich fand in dem, nach der Vorschrift von Fresenius abgeschiedenen phosphorsauren Lithion kein Natron oder nur Spuren desselben, die dem Niederschlage wohl nur mechanisch beigemengt waren.

Die Kieselflusssäure kann ferner oft dazu dienen, um die mittelst der kohlensauren oder Aetzalkalien bei quantitativen Analysen erhaltenen Fällungen, nachdem ihr Gewicht bestimmt worden ist, auf einen Alkaligehalt qualitativ, mitunter auch quantitativ, zu prüfen.

Aus den hier mitgetheilten Beispielen erhellt wohl zur

Genüge, welche ausgedehnte Anwendung die Kieselflusssäure bei Analysen finden könne, und wie sehr es lohnt, zu versuchen, ob sich noch manche andere Metalloxyde auf diese bequeme Art nicht werden von den Alkalien scheiden lassen. Dass es noch bei manchen der Fall sein dürfte, lässt sich aus dem bekannten Verhalten ihrer Salze zu Kieselflusssäure und Weingeist und durch Analogie schliessen.

Anhang. Einfluss der Borsäure auf die Bestimmung der Kieselflusssäure.

Wird Borsäure mit Kieselflusssäure, deren Wirkungswerth gegen Kalilauge genau bekannt ist, digerirt, so braucht man nun bedeutend weniger von der letzteren, z. B. bei Anwendung von 0,1 Grm. krystallisirter Borsäure und 20 C.C. einer Kieselflusssäure, welche 28 C.C. Normalkalilauge sättigen, um etwa 4,6 C.C. Normalkalilauge weniger. Die Einwirkung der Borsäure auf die Kieselflusssäure lässt sich schon durch den Augenschein wahrnehmen, indem sich aus einer solchen Auflösung beim Stehen allmählich Flocken von Kieselerde ausscheiden, kocht man grössere Mengen von Borsäure mit Kieselflusssäure, so wird die Masse von der ausgeschiedenen Kieselsäure gelatinös.

Die Ursache dieses auffallenden Verhaltens ergibt sich leicht, wenn man die Einwirkung der Flusssäure auf die Borsäure berücksichtigt. Bekanntlich hat die letztere mit Flusssäure zusammengebracht grosse Neigung *Borfluorwasserstoffsäure* zu bilden, und dasselbe findet auch bei der Kieselflusssäure statt. Entsteht nun in einer überschüssige Kieselflusssäure haltenden Flüssigkeit Borfluorwasserstoffsäure und wir gehen mit der Normalkalilauge zurück bis zum Eintritte der alkalischen Reaction, so wird zwar die Kieselfluorwasserstoffsäure zerlegt, die Borfluorwasserstoffsäure jedoch bildet mit dem Kali Fluorborkalium ($KFl, BoFl_3$), welches neutral reagirt und von der Kalilauge *nicht weiter verändert wird.* In Folge dieses Umstandes muss man natürlich viel weniger Normalkalilauge brauchen, da hier die Borsäure ähnlich wie eine Base wirkt. Die Bildung der Borfluorwasserstoffsäure geht wahrscheinlich nach der Glei-

chung: $3(HFl, SiFl_2) + 2BoO_3 = 2(HFl, BoFl_3) + 3SiO_2 + HFl$ vor sich.

Es ist nothwendig diess Verhalten zu kennen, einerseits weil die Borsäure sowohl auf die maass- als auch die gewichtsanalytische Bestimmung der Kieselflusssäure, störend einwirkt, und weil ferner bei der Fällung des Kali und Natron durch Kieselflusssäure bei Anwesenheit von Borsäure auch Fluorbormetalle entstehen, wodurch die Bestimmung falsch wird. So erhielt z. B. 1 Grm. Borax 30 C.C. Kieselflusssäure = 0,63 Grm. HFl, $SiFl_2$ und das doppelte Volum 79 p.C. Alkohol. Der erhaltene Niederschlag forderte 9,48 C.C. Normalkalilauge, woraus sich der Natrongehalt zu 14,69 p.C. berechnen würde, während die Theorie 16,23 p.C. fordert. — Bei einem zweiten in ähnlicher Art, aber anderer Zeitdauer angestellten Versuche erhielt 0,5 Grm. Borax schliesslich 4,95 C.C. Normalkalilauge, woraus sich die Natronmenge zu 15,34 p.C. berechnen würde. — Bei einem dritten Versuche, der ebenfalls mit denselben Mengen angestellt wurde, forderte die Fällung nach 24-stündigem Stehen 10,2 C.C. Normalkalilauge, woraus sich 15,81 p.C. Natron berechnen würden. Es ergiebt sich hieraus, dass die Resultate je nach der Dauer der Einwirkung schwanken.

VII.

Ueber die Parathionsäure.

Bekanntlich giebt es mit Beiseitesetzung der Isäthionsäure zwei isomere Verbindungen der Aetherschwefelsäure, welche man gewöhnlich mit dem Namen der beständigen und der unbeständigen oder der Parathionsäure und der Aetherschwefelsäure bezeichnet. Die Parathionsäure bildet sich aus der Aetherschwefelsäure, wenn irgend ein Salz der letzteren in Wasser gekocht wird, sie entsteht aber auch wenn Aethylengas in Vitriolöl geleitet wird und A. B. Northcote hat sie jüngst auf eigenthümliche Weise entstehen gesehen (Philos. Mag. [4] XXVII, 218).

Als er nämlich die der Aetherschwefelsäure correspon-

dirende Verbindung aus einem Wachsalkohol bereitet hatte und zur Darstellung von deren Kalisalz eine, längere Jahre aufbewahrte Lösung von Kali in absolutem Alkohol verwendete, fand sich, dass in dem Filtrate von ausgesondertem Kalisulfat nicht die gesuchte Verbindung aus dem Wachsalkohol, sondern blos jene beständige Verbindung, welche der Verf. Parathionsäure nennt, enthalten war. Dass diese Säure nun nicht aus dem zur Verdünnung angewendeten frischen Alkohol entstanden war, sondern aus dem der alten weingeistigen Kalilösung, stellte der Verf. durch Absättigung eines Theils der letztern mit verdünnter Schwefelsäure fest, wobei ebenfalls das parathionsaure Kali sich bildete. Inzwischen ist der Verf. nicht so glücklich gewesen, jeder Zeit nach Belieben diese Verbindung zu gewinnen.

Die Eigenschaften des parathionsauren Kalis sind folgende: Es ist völlig luftbeständig, krystallisirt sehr gut aus Alkohol in langen seideglänzenden Nadeln, ist sehr leicht in Wasser löslich und sondert sich aus beiden Lösungsmitteln als wasserfreies Salz aus. Die Krystalle verändern sich nicht bis 185° C., schmelzen bei 188—190° unter Gasentwickelung und Ausgabe eines neutralen öligen Destillats, weiter erhitzt schwärzen sie sich ein wenig und hinterlassen einen Rückstand von wirklich wasserleerem sauren schwefelsauren Kali (?). Die wässerige Lösung fällt nicht die Salze von Baryum, Blei, Silber, Kupfer und Quecksilber.

Die Analyse führte sehr nahe zur Formel $C_4H_5KS_2O_8$

		Berechnet.
C	13,25	14,63
H	2,88	3,05
K	23,51	23,78
S	20,19	19,51
O	—	39,03

Obwohl die Identität mit dem parathionsauren Kali noch nicht ausser Zweifel ist, so steht doch der Unterschied desselben und des isäthionsauren Kalis fest, eben so der zwischen dem ätherschwefelsauren Kali.

Es scheint bei den Verbindungen des ölbildenden Gases mit Schwefelsäure verglichen mit denen des Aethyls mit Schwefelsäure ein ähnlicher Isomerismus obzuwalten wie bei den Bromüren oder Jodüren, die aus Amylen resp. aus

Amyl entstehen. Der Verf. sucht die Erklärung von der Unbeständigkeit der Aetherschwefelsäure und der Beständigkeit der isomeren Parathionsäure in der Atomlagerung der Moleküle durch die Wärme, insofern die complexeren Moleküle das Bestreben haben, eine einfachere (?) Gestalt anzunehmen. Man kann sich diess so veranschaulichen: die Aetherschwefelsäure $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ S_2O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$ geht beim Erhitzen in Parathionsäure $\left.\begin{matrix} C_4H_4.H \\ S_2O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$ über, welche letztere auch durch Einleiten von ölbildendem Gas oder auch durch Behandeln von Alkohol oder Aether mit Schwefelsäure in gewisser höherer Temperatur (Althionsäure Regnault's) sich bildet. Und solch eine Umsetzung ist der Verf. auch geneigt anzunehmen in dem Alkohol, welcher lange Zeit mit Kalihydrat in Berührung war. In diesem Falle wirkt die Anziehung des letzteren zum Wasser derartig auf den Alkohol, dass zwei Wasserstoffatome desselben zu den zwei Sauerstoffatomen in nähere Beziehung als sonst treten, etwa so zu veranschaulichen $C_4H_4\left[\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2\right]$, in Folge dessen bei nachherigem Zusatz von Schwefelsäure diejenige isomere Form des ätherschwefelsauren Kalis entsteht, welche C_4H_4 als Radical aus den Bestandtheilen des Alkohols enthält. Denn wenn alkoholische Kalilösung frisch bereitet mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt wird, entsteht kein parathionsaures Salz, es müssen also in der alten alkoholischen Kalilösung die Elemente $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ gegenüber C_4H_4 schon in einem labilen Gleichgewichtszustand sich befunden haben, der durch den geringsten Anstoss umgeworfen wurde. Die Wärmeentwickelung, welche bei dieser Absättigung oder beim Einleiten ölbildenden Gases in Schwefelsäure statt findet, ist viel geringer, als die bei der Mischung von Schwefelsäure und Weingeist, wenn man Aetherschwefelsäure bereitet.

Ob nun der bei der Zersetzung der Parathionsäure mit Wasser auftretende Alkohol eben solche Verschiedenheit im Siedepunkt etc. zeigt, wie der aus der Amylenschwefelsäure

entstehende Amylalkohol, so dass auch der Aethylalkohol in zwei isomeren Gestalten $\left.\begin{matrix}C_4H_4.H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ und $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$ existirte, hat der Verf. wie es scheint, nicht untersucht.

VIII.

Ueber Monosulfomilchsäure.

Die Darstellung der Monosulfoglykolsäure durch Carius hat Dr. C. Schacht zu Versuchen veranlasst, eine analoge Verbindung aus der der Glykolsäure homologen Milchsäure zu gewinnen. (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIX, 1).

Es wurde zu diesem Zweck das Destillat von milchsaurem Kalk mit Phosphorchlorid (PCl_5), nachdem es mit kohlensaurem Natron gesättigt war, mit 1 Aeq. Kaliumsulfhydrat auf je 1 Aeq. verbrauchten milchsauren Kalk 4—5 Stunden lang etwas über 100° erhitzt. Hierauf sättigte man die verdünnte Lösung mit Salzsäure, verjagte das Schwefelwasserstoffgas und fällte die schwach ammoniakalisch gemachte Lösung mit Bleizucker. Das niedergefallene unreine Bleisalz der Monosulfomilchsäure gab nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine saure Lösung, die durch Eindampfen von beigemengter Salzsäure befreit, mit Baryt neutralisirt (um die Phosphorsäure zu entfernen) und dann wieder mit Bleizucker gefällt wurde. Dieses reine Bleisalz, wiederum durch Schwefelwasserstoff zerlegt, gab eine Lösung der Säure, die beim Abdampfen in breiten Nadeln krystallisirte.

Die Krystalle der Monosulfomilchsäure schmelzen unter 100° ohne sich zu zersetzen und erstarren krystallinisch. Sie lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether und vertragen in verdünnter Lösung das Kochen.

Das *Kalisalz*, durch Doppelzersetzung aus dem Barytsalz gewonnen, krystallisirte aus der syrupsdicken Lösung in breiten äusserst zerfliesslichen Blättchen.

Das *Barytsalz* bildet blumenkohlartige Massen, die sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösen und bei 100° un-

verändert getrocknet werden können. Es besteht aus $C_6H_5BaO_4S_2 = \begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ HBa \end{matrix}\Big\}S_2O_2$

Das *Silbersalz* bildet einen amorphen weissen Niederschlag $C_6H_5AgO_4S_2$, der sich unter 100° zersetzt, in Salpetersäure löst.

Das *Bleisalz* ist amorph und bräunt sich beim Aufbewahren.

Propionschwefelsäure entsteht aus der Monosulfomilchsäure, wenn letztere mit sehr verdünnter Salpetersäure in nicht grossem Ueberschuss gelinde erwärmt und im Wasserbad zur Trockne verdampft wird. Die in Wasser gelöste und mit kohlensaurem Baryt neutralisirte Masse liefert ein Barytsalz mit allen Eigenschaften des von Hofmann und Buckton beschriebenen. Da die Säure aus $C_6H_6S_2O_{10}$ besteht, so bildet sie sich also aus der Monosulfomilchsäure durch Aufnahme von sechs Aeq. Sauerstoff.

Monosulfodilactinsäure. Wenn man das Product von der Destillation des milchsauren Kalks mit Phosphorchlorid, welches aus Chlorlactyl und Phosphoroxychlorid besteht, etwas anders behandelt, als oben angegeben, so erhält man eine andere Säure, welche der Verf. Monosulfodilactinsäure genannt hat. Um sie zu bereiten, wird das mit Phosphoroxychlorid vermengte Chlorlactyl vorsichtig in Wasser eingetragen, die dadurch entstandene Chlorwasserstoff-, Phosphor- und Chlorpropionsäure *kalt* mit kohlensaurem Natron abgesättigt und dann nach dem Zusatz der erforderlichen Menge Kaliumsulfhydrat mehre Stunden im Oelbade erhitzt. Die mit Wasser verdünnte Lösung sättigt man hierauf mit Schwefelsäure und fügt noch so viel Schwefelsäure hinzu, als zur Zersetzung des neugebildeten Natronsalzes erforderlich ist. Dabei steigt die abgeschiedene schwefelhaltige Säure auf die Oberfläche als eine ölige Schicht, die man durch Aether lösen und reinigen kann.

Die Monosulfidilactinsäure ist unkrystallisirbar und leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Ihr *Kalisalz*, durch directe Absättigung dargestellt, krystallisirt schwer, da es diliquescent ist. Es besteht aus $C_{12}H_9KS_2O_8 = (C_6H_4O_2)_2 HKS_2O_4$. Das weisse amorphe *Barytsalz*, $C_{12}H_9BaS_2O_8 =$

$(C_6H_4O_2)_2\}S_2$
$HBa\}O_4$ ist in Wasser leicht löslich und verändert sich bei 100° nicht.

Dipropionschwefelsäure entsteht bei Behandlung der Monosulfodilactinsäure mit verdünnter Salpetersäure. Das weisse amorphe *Barytsalz* derselben besteht aus $(C_6H_4O_2)_2Ba_2(S_2O_2)O_8$, also die Säure selbst aus $\begin{matrix}(C_6H_4O_2)_2\\ S_2O_2\\ H_2\end{matrix}\Big\}O_8$.

IX.

Monosulfoäpfelsäure.

Um diese Säure zu gewinnen erhitzte Carius (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIX, 6) 1 Aeq. Monobrombernsteinsäure mit einer ziemlich concentrirten Lösung von 2 Aeq. Schwefelkalium im Oelbade auf 110°. Der Process geht vor sich nach der Gleichung

$$C_8(H_3Br)K_2O_8 + 2KS = KBr + C_8H_3O_4\{S_2\ ^*)$$
$$K_2\}O_4$$

Nach vollendeter Reaction wird mit Essigsäure angesäuert, der Schwefelwasserstoff verjagt, mit Ammoniak neutralisirt und genau mit Bleizucker in der Wärme ausgefällt. Der Niederschlag, welcher aus Bromblei und dem Salz der neuen Säure besteht, wird durch Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt, die Lösung wiederholt vorsichtig abgedampft und gelöst und zuletzt nach Entfärbung durch Thierkohle bei 40° C. im Vacuo verdunstet.

Die Monosulfoäpfelsäure ist undeutlich krystallinisch, diliquescirend, stark sauer, bräunt sich bei 100°, und scheint sich schon bei der Darstellung theilweis in einen übelrie-

---

*) Der Verf. hat nicht untersucht, ob das Salz 3 Aeq. K enthält, sondern nur constatirt, dass bei Anwendung von weniger Schwefelkalium Monobrombernsteinsäure unzersetzt bleibt. In obiger Formel ist die letztere als Kalisalz eingesetzt, im Texte aber die Säure frei angenommen. Vielleicht soll es heissen: $C_8(H_3Br)H_2O_8 + 2KS = C_8H_4O_4\{S_2 + KBr$.
$K_2\}O_4$
D. Red.

chenden Körper zu zerlegen. Ihre Lösung wird nicht durch essigsauren Baryt, und unvollständig durch Bleizucker gefällt.

Das *Barytsalz* $C_8H_4Ba_2O_4S_2$ fällt flockig beim Uebersättigen der Säure mit Barytwasser. Es ist ein wenig in Wasser löslich.

Das *Silbersalz*, $C_8H_4Ag_2O_4S_2$, ist ein flockiger weisser Niederschlag, der bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu dem Ammoniaksalz der Säure sich ausscheidet. Er schwärzt sich leicht am Licht und in gelinder Wärme.

Das *Bleisalz*, durch Doppelzersetzung bereitet, schmilzt nicht unter kochendem Wasser, sondern backt käseartig zusammen. Es löst sich in Essigsäure.

Ob die Säure dreibasig sei, ist noch zweifelhaft, gewöhnlich erhält man nur Salze mit 2 At. Basis.

Wird die Monosulfoäpfelsäure mit dem 20fachen Gewicht Wasser und einer gewissen Menge Salpetersäure bei 60 bis 80° eingedampft, ohne zur Trockne zu gehen, so verwandelt sie sich in *Bernsteinschwefelsäure*, nebenbei aber entstehen auch Oxalsäure und Schwefelsäure. Man sättigt theilweis mit kohlensaurem Bleioxyd, fällt aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff, dampft bei 40° etwas ein und zieht die Bernsteinschwefelsäure durch Schütteln mit Aether aus. Die so gewonnene Säure krystallisirt unter der Luftpumpe und hat alle Eigenschaften der von Fehling dargestellten Säure. Analysirt wurde ihr Barytsalz.

Der Verf. ist der Ansicht, dass die Reaction, vermöge deren geschwefelte Säuren durch Aufnahme von 6 At. Sauerstoff in sog. gepaarte Schwefelsäuren von gleicher Basicität übergehen, eine allgemeine sei. Aber leicht schreitet die Oxydation weiter vor und liefert Nebenproducte, welche die Hauptreaction mehr oder weniger verschleiern.

Unter den aromatischen Säuren hat der Verf. die *Monosulfosalicylsäure*, welche auf analoge Art wie die Monosulfoäpfelsäure dargestellt war, der Prüfung unterworfen. Diese Säure bildet eine bräunlich gelbe, amorphe, in Wasser unlösliche Masse, welche mit Salpetersäure zunächst ein

Nitroproduct, nebenbei aber auch Schwefelsäure, Salicylsäure und Benzoëschwefelsäure liefert.

Die Frage, ob aus einbasigen geschwefelten Säuren dieselben Oxydationsproducte wie aus den mehrbasigen entstehen, hat Wheeler an der Thiacetsäure und an der Thiobenzoësäure studirt. Das Resultat war ein durchaus negatives, denn stets trennte sich der Schwefel als Schwefelsäure und die andere organische Säure wurde frei; mochte man in saurer Lösung mit Salpetersäure oder Chromsäure, oder in neutraler oder alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kali oxydiren. Thiacetsäure lieferte neben Schwefelsäure und Essigsäure auch Oxalsäure und Kohlensäure, Thiobenzoësäure gab mit Salpetersäure zunächst Nitrobenzoësäure.

Da es nicht wahrscheinlich sei, dass die durch Reduction des Sulfacetylchlorids entstehende Thiacetsäure durch Oxydation nicht auch wieder Sulfoessigsäure geben sollte, so sucht der Verf. einen anderen Erklärungsgrund für jene von Vogt beobachtete Bildungsweise der Thiacetsäure, nämlich diesen: wahrscheinlich verhalte sich das Chlorid der Essigschwefelsäure (glykolschwefligen Säure) $C_4H_2O_2\begin{matrix}S_2O_2\\O_2\\Cl_2\end{matrix}$ zugleich wie das Chlorid der einfach gechlorten essigschwefligen Säure $C_4H_2ClO_2\begin{matrix}S_2O_2\\O_2\\Cl\end{matrix}$ und die Entstehung der Thiacetsäure aus letzterem würde dann durch folgende Gleichungen erklärlich

$$C_4H_2ClO_2\begin{matrix}S_2O_2\\O_2\\Cl\end{matrix} + \dot{H}_2 = C_4H_2ClO_2\begin{matrix}S_2O_2\\H\end{matrix}O_4;$$

$$C_4H_2ClO_2\begin{matrix}S_2O_2\\H\end{matrix}O_4 + 7H = HCl + 6\dot{H} + C_4H_3O_2\begin{matrix}\\H\end{matrix}S_2.$$

X.

Ueber die Darstellung und die Oxydationsproducte des Butylalkohols.

Von

C. A. Michaelson.*)

Der Butylalkohol wurde 1851 von Würtz entdeckt in dem rohen im Handel vorkommenden Fuselöl**). Er stellte mehrere von den Verbindungen des Butylalkohols dar und zeigte, dass dieser Körper ein Glied ausmacht in der Reihe, der den Fettsäuren correspondirenden Alkohole, zwischen Propyl- und Amylalkohol.

Ich hatte mir vorgenommen, die Producte zu untersuchen, welche entstehen, wenn man den Butylalkohol der Einwirkung oxydirender Mittel unterwirft. Es war hierzu nöthig, diesen Alkohol in reinem Zustande darzustellen, welche Darstellung nach den Angaben von Würtz ausgeführt wurde. Als Material dienten mehrere Sorten von Fuselöl aus Runkelrübenzuckerfabriken herrührend. Beim Rectificiren des Alkohols aus der Runkelrübenmelasse wird am Ende der Destillation viel Fuselöl erhalten. Dieser rohe Amylalkohol hat einen sehr veränderlichen Siedepunkt. Von 80 bis 100° geht viel Weingeist mit Wasser über und beim Verarbeiten einiger Sorten bleibt die Temperatur eine kurze Zeit stationär zwischen 100 und 115° als Zeichen dass Butylalkohol in merklicher Menge vorhanden ist. Ueber 125° destillirt fast nur Amylalkohol.

Die Darstellung des reinen Butylalkohols ist eine zeitraubende Arbeit, weil er immer in nur kleinen Mengen in dem Fuselöl vorkommt. Zu diesem Zwecke wird der rohe Amylalkohol der fractionirten Destillation unterworfen in grossen Ballons, die etwa 12 Kilogrm. fassen. Ehe die Dämpfe in den Kühler kommen, gehen sie durch eine in

*) Eine kurze Notiz über diese Arbeit ist bereits Bd. XCIII, p. 126 dies. Journ. nach den Compt. rend. gegeben worden.

**) Ann. de Chim. et de Phys. (3.) XLII, 129. D. Journ. LVII, 305.

dem Korke eingepasste weite Glasröhre mit zwei ausgeblasenen Kugeln versehen, worin die am wenigsten flüchtigen Dämpfe sich condensiren und in den Ballon zurückfliessen. Man fängt bei der Destillation das besonders auf was zwischen 80 und 105° (A), 105 und 115° (B), 115 und 125° (C) übergeht. Das Product A enthält viel Weingeist, welcher zum Theil entfernt wird durch Schütteln mit einer Lösung von Kochsalz, worin der Butylalkohol sehr wenig löslich ist. Die obenauf schwimmende Schicht wird abgehoben und destillirt. Das dabei von 105 bis 115° Uebergegangene wird zu der Flüssigkeit B gefügt und das Product von 115 bis 125° wird zu C gebracht. Das bei der zweiten Destillation noch unter 100° Uebergegangene wird aufs Neue mit Salzwasser geschüttelt und destillirt wie vorher und auf diese Weise wird noch ein oder zwei Mal mit dem Destilliren und Behandeln mit Salzwasser fortgefahren, bis zuletzt sehr wenig Flüssigkeit unter 100° übergeht. Das Product C wird auch einige Mal rectificirt, wobei zu B gefügt wird, was unter 115° übergeht.

In der Flüssigkeit B befindet sich nun das meiste des in dem rohen Fuselöl enthaltenen Butylalkohols. Sie wird noch zwei bis drei Mal rectificirt, mit einer concentrirten Kalilösung einige Tage gekocht, abdestillirt und über kohlensaurem Kali entwässert. Es ist schwierig, diesen unreinen Butylalkohol durch weiter fortgesetzte fractionirte Destillation vollständig zu reinigen. Nach vielen Rectificationen enthielt das Product noch kleine Mengen Weingeist und Amylalkohol. Würtz hat aber gefunden, dass das Butyljodür sich viel leichter von begleitenden Jodüren trennen lässt. Der unreine Butylalkohol wird deshalb auf gewöhnliche Weise mit Jod und Phosphor in Jodür umgewandelt und die Flüssigkeit nach dem Waschen und Trocknen der Destillation unterworfen. Nach vier- bis fünfmaligem Rectificiren erhält man dann reines Butyljodür zwischen 117 und 122° siedend.

Die Analysen von Producten, erhalten bei verschiedenen Darstellungen, ergaben folgende Zahlen:

0,44 Grm. gaben 0,4257 Grm. Kohlensäure und 0,1958 Grm. Wasser.

0,4218 Grm. gaben 0,401 Grm. Kohlensäure und 0,196 Grm. Wasser.

0,4445 Grm. gaben 0,426 Grm. Kohlensäure und 0,1995 Grm. Wasser.

		Berechnet.	Gefunden.		
			1.	2.	3.
C_4	48	26,08	26,38	25,88	26,09
H_9	9	4,89	4,93	5,12	4,97
J	127	69,03			
	184	100,00			

Um aus dem Jodür wieder Alkohol darzustellen, wird dieses mit der äquivalenten Menge essigsauren Silbers zwei Tage im Wasserbad in einem Kolben erhitzt, der mit einem aufwärts gerichteten Kühler verbunden ist. Der essigsaure Butyläther wird dann abdestillirt und mit einer concentrirten Kalilösung einige Tage gekocht. Eine kleine Probe des so dargestellten Butylalkohols wurde zur vollständigen Entwässerung über Baryt und dann nochmals über ein Stückchen Natrium destillirt.

Bei der Analyse wurde gefunden:

0,308 Grm. gaben 0,735 Grm. Kohlensäure und 0,3742 Grm. Wasser.

	Berechnet.		Gefunden.
C_4	48	64,86	65,06
H_{10}	10	13,51	13,47
O	16	21,63	
	74	100,00	

Der Gehalt des Fuselöls an Butylalkohol ist sehr verschieden. Manche Sorten enthalten beinahe nichts davon, während in anderen eine erhebliche Menge vorkommt. Dieses ist auch durch die Versuche von Medlock*) bestätigt, denn er hat in Fuselöl aus Getreidebranntwein gewonnen keinen Butylalkohol auffinden können. Versuche, welche im Laboratorium zu Giessen angestellt wurden, haben auch gezeigt, dass der fragliche Körper nicht in allen Arten von rohem Amylalkohol enthalten ist**).

Der Butylalkohol wurde nun der Einwirkung eines Gemisches von Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXIX, 217.

**) Jahresber. von Liebig u. Kopp. 1852. 603.

ausgesetzt, zu welchem Zwecke zwei Versuche angestellt wurden.

Zu einer Lösung von saurem chromsauren Kali, Schwefelsäure und Wasser wurde allmählich in einer Retorte Butylalkohol gesetzt, welcher nur durch fractionirte Destillationen gereinigt war, wobei das Gemisch sich ohne äussere Erwärmung zum Sieden erhitzte. Das sehr flüchtige stark riechende Destillat wurde mit Bleioxyd behandelt, um die Säuren abzuscheiden, über Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Das Sieden fing bei 70° an und die Temperatur stieg bis 104°. Nach mehreren Rectificationen wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche constant bei 60° siedete und bei der Analyse Zahlen gab, welche der Zusammensetzung des Propylaldehyds $\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}$ entsprachen.

0,4056 Grm. gaben 0,9183 Kohlensäure und 0,387 Grm. Wasser.

	Berechnet.		Gefunden.
C_3	36	62,07	61,90
H_6	6	10,34	10,55
O	16	27,59	
	58	100,00	

Das Entstehen dieser Verbindung war unerwartet, denn man hätte nur die Bildung von Butylaldehyd $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}$ voraussehen können. Entweder wurde bei der Operation ein Theil des Kohlenstoffs in dem Butylalkohol angegriffen und zu Kohlensäure oxydirt oder es wäre noch eine ziemliche Menge von gewöhnlichem Alkohol beigemengt gewesen, in welchem Falle die analysirte Flüssigkeit als ein Gemenge von Aethyl- und Butylaldehyd zu betrachten wäre. Um in dieser Beziehung zur Gewissheit zu gelangen, wurde deshalb zur zweiten Operation Alkohol verwendet, welcher aus reinem Butyljodür dargestellt war.

Ein Kühler wurde auf der einen Seite in Verbindung gebracht mit einem Kolben und auf der anderen mit einer aufrechtstehenden Vorlage, umgeben mit Eis und Kochsalz. Von der Vorlage führte eine Röhre in eine Flasche mit klarem Kalkwasser gefüllt. Der Kolben enthielt eine gesättigte Lösung von 15 Theilen saurem chromsauren Kali

und 20 Th. Schwefelsäure. Nach dem Erkalten wurden allmählich durch eine Trichterröhre 12 Th. Butylalkohol dazu gegeben. Die Flüssigkeit gerieth ins Sieden und besonders im Anfang der Reaction entwickelte sich ein Gas, welches einen Niederschlag in dem Kalkwasser hervorbrachte. Zu Ende des Versuchs wurde mit einer Lampe erhitzt. Die in die Vorlage übergegangene Flüssigkeit wurde durch Decantiren von dem mitgerissenen Wasser getrennt und destillirt. Bei 100° blieb noch eine kleine Menge unveränderten Butylalkohols zurück. Das Destillat wurde über Chlorcalcium entwässert und die Säuren darin durch Behandeln mit feingepulvertem Bleioxyd abgeschieden. Es wurde darauf eine Reihe von fractionirten Destillationen vorgenommen, wobei jedes Mal die höheren Producte abgeschieden wurden. Der Siedepunkt fiel jedes Mal etwas und zuletzt wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche nach neuem Behandeln mit Bleioxyd und Chlorcalcium constant bei 59—61° siedete und bei der Analyse Zahlen lieferte, welche zeigten, dass auch der aus reinem Jodür dargestellte Alkohol Propylaldehyd gegeben hatte.

0,3782 Grm. gaben 0,8635 Grm. Kohlensäure und 0,362 Grm. Wasser.

		Berechnet.	Gefunden.
C_3	36	62,07	62,24
H_6	6	10,34	10,62
O	16	27,59	
	58	100,00	

Dieses wurde bestätigt durch eine Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von Gay-Lussac.

Beobachtetes Volum des Dampfes	47 C.C.
Barometerstand	759 Mm.
Temperatur der Luft	24°.
Höhe der Quecksilbersäule	243 Mm.
Temperatur des Dampfes	109°.
Gewicht des angewendeten Aldehyds	0,0612 Grm.

Hieraus berechnet sich die Dampfdichte zu 2,06. Die Theorie erfordert 2,01. Um noch einen Beweis zu haben, dass die Flüssigkeit Propylaldehyd war, wurde sie mit frisch gefälltem und wohl ausgewaschenem Silberoxyd und Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade

erhitzt. Der Inhalt wurde dann mit heissem Wasser ausgezogen und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Das dabei erhaltene Salz wurde bei 100° getrocknet und geglüht.

0,1125 Grm. gaben 0,067 Grm. metallisches Silber, oder 59,55 p.C. Silber.
Die Formel $C_3H_5AgO_2$ verlangt 59,66 „ „

Propylaldehyd bildet also mit Silberoxyd propionsaures Silber.

Sämmtliche Producte, welche während der verschiedenen Destillationen zwischen 65 und 90° erhalten waren, wurden mit Chlorcalcium und Bleioxyd behandelt und destillirt. Das was nach mehreren fractionirten Destillationen zwischen 70 und 78° überging, wurde mit folgendem Resultate analysirt.

0,3003 Grm. gaben 0,7221 Grm. Kohlensäure und 0,307 Grm. Wasser.

	Berechnet.		Gefunden.
C_4	48	66,66	65,56
H_8	8	11,11	11,32
O	16	22,22	
	72	100,00	

Die gefundenen Zahlen stimmen nicht ganz mit denen, welche die Berechnung erfordert. Dieses rührt aber daher, dass der Aldehyd während der Destillation Sauerstoff aufgenommen hatte. Die Menge davon, welche zu Gebote stand, war zu gering, um noch ein Umdestilliren oder Behandeln mit saurem schwefligsauren Alkali zu gestatten. Die erhaltenen Zahlen lassen übrigens keinen Zweifel zu, dass die Flüssigkeit Butylaldehyd war, besonders da die Theorie seine Bildung erfordert.

Es blieb noch übrig, die Säuren zu untersuchen, welche bei dem Oxydiren des Alkohols sich gebildet hatten.

Der in dem Kalkwasser entstandene Niederschlag besass die Eigenschaften von kohlensaurem Kalk, denn er war in kochendem Wasser unlöslich und löste sich leicht unter Aufbrausen in Salzsäure.

Die Bleisalze, welche in reichlicher Menge erhalten waren bei der Behandlung der Aldehyde mit Bleioxyd

wurden in heissem Wasser gelöst und das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nachdem durch schwaches Erwärmen alles Gas verjagt war, wurde zum Kochen erhitzt und die Säuren mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Dieses hatte zum Zweck die Flüssigkeit von jeder Spur anorganischer Stoffe zu befreien, wodurch die Silberbestimmung zu hoch ausgefallen wäre. In der That blieb noch eine geringe Menge von festem Rückstande zurück. Das Destillat wurde erwärmt, mit kohlensaurem Silber gesättigt, filtrirt und im Wasserbade abgedampft. Dabei schied sich ein Salz in glänzenden Blättchen aus, welches nach dem Trocknen bei 100° und Glühen folgende Zahlen lieferte.

0,265 Grm. gaben 0,152 Grm. metallisches Silber oder 57,35 p.C. Buttersaures Silber erfordert 55,95 p.C. und propionsaures 59,66. Der Körper war also ein Gemisch von beiden Salzen, wie man auch in der That nach dem Vorhergehenden hatte erwarten können.

Aus diesen Thatsachen geht also hervor, dass Butylalkohol durch Behandeln mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zwei Aldehyde giebt; Propylaldehyd und Butylaldehyd nebst drei Säuren: Kohlensäure, Propionsäure und Buttersäure. Die Chromsäure greift nicht nur den Wasserstoff des Alkohols an; auch ein Theil des Kohlenstoffs, welcher in Form von Kohlensäure sich verflüchtigt, wird durch sie oxydirt.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O + O = \underset{\text{Butylaldehyd.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}} + H_2O.$$

$$\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\} + 3O = \underset{\text{Propylaldehyd.}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}} + CO_2 + H_2O.$$

Diese Untersuchung ist in dem Laboratorium von Würtz ausgeführt worden.

XI.

Notizen.

1) Parabansäure.

Prof. Hlasiwetz hat der Wiener Academie über einen von Herrn Grafen Grabowski ausgeführten Versuch berichtet, die Parabansäure synthetisch darzustellen.

Ist ihre Formel, wie Strecker und Baeyer annehmen, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{C\,O}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2}$, so müsste ihre künstliche Darstellung nach dem Schema möglich sein:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C\,O}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2} + 2.\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{C\,O}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2} + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right).$$

Harnstoff. Oxals. Aethyl. Oxamid. Alkohol.

Das ist inzwischen nicht der Fall; die Zersetzung verläuft unter Bildung von Oxamid, allophansaurem Aethyl und Alkohol:

$$2.\,\mathrm{CH_4N_2O} + \mathrm{C_6H_{10}O_4} = \mathrm{C_2H_4N_2O_2} + \mathrm{C_4H_8N_2O_3} + \mathrm{C_2H_6O}.$$

Harnstoff. Oxaläther. Oxamid. Allophans. Aethyl. Alkohol.

Wenn man bedenkt, dass $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2}$, Oxamid, und $\left.\begin{matrix}\mathrm{C\,O}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$, Carbamid oder Harnstoff, sehr indifferente oder wenigstens nicht saure Substanzen sind, so ist es von vornherein nicht wahrscheinlich, dass die Formel $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{C\,O}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2}$, die gewissermaassen eine Vereinigung beider ausdrückt, die einer so starken Säure sein könnte, wie die Parabansäure wirklich ist, und es wäre zu versuchen, ob sich nicht die alte Gerhardt'sche Formel

$$(\mathrm{C_2O_2.C_2N.H})\left.\begin{matrix}\mathrm{N}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O},$$

nach welcher sie Cyanoxaminsäure wäre, leichter durch eine Synthese verificiren liesse.

(Anzeiger d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien.)

2) Phloroglucin.

J. Malin behandelte Catechin mit schmelzendem Kalihydrat, und erhielt als Zersetzungsproducte Protocatechusäure und Phloroglucin.

Das letztere war bisher übersehen worden, und da sich unter den Formeln des Catechins auch die zuletzt von Kraut und van Delden aufgestellte nicht eignet, diesen Vorgang einfach erklären zu lassen, so schlägt Hlasiwetz die Formel $C_{19}H_{18}O_8$ vor, die mit allen den zahlreichen vorhandenen Catechinanalysen völlig im Einklang steht, und derzufolge die Oxydation durch Kali ihren Ausdruck in dem Schema:

$$\underset{\text{Catechin}}{C_{19}H_{18}O_8} + 2O = \underset{\text{Protocatechusäure}}{C_7H_6O_4} + 4.\underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_6O_3}$$

findet.

Das Kino, eine Drogue, in welcher man schon früher Catechin gefunden hat, ist nach Hlasiwetz unter allen bisher als Phloroglucin gebend bekannten Materialien, dasjenige, welches die wohlfeilste Ausbeute liefert. 100 Gran Kino gaben 12 Gran Phloroglucin.

(Anzeiger d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien.)

3) Feldspath.

Dr. G. Tschermak hat der Wiener Academie den ersten Theil seiner „chemisch-mineralogischen Studien" vorgelegt, betreffend die *Feldspathgruppe.*

Die unter dem Collectivnamen Feldspath begriffenen Mineralien haben besonders in Folge ihrer grossen Verbreitung in der Natur das allgemeine Interesse der Mineralogen, Chemiker und Geologen erregt und es wurden bis

jetzt eine ungemein grosse Anzahl von Beobachtungen auf diesem Felde gesammelt. Doch führten namentlich die chemischen Untersuchungen zu immer grösserer Verwickelung, da sich für gleich aussehende Mineralien oft eine verschiedene Zusammensetzung ergab, so dass viele nicht scharf charakterisirt werden konnten, viele nicht in das angenommene System passten; diess gilt namentlich von den kalk- und natronführenden Feldspathen. Es wurde daher öfter die Ansicht ausgesprochen, es möchten diese wohl Gemische isomorpher Verbindungen sein.

Der Verf. hat es unternommen, diese Ansicht zu begründen, und auf den bisherigen Beobachtungen und eigenen Versuchen fussend, zu zeigen, dass alle Feldspathe Gemische von blos drei Substanzen seien, die im Adular, Albit und Anorthit fast rein auftreten. Die kalireichen Feldspathe, die man gewöhnlich als Orthoklas zusammenfasst, erscheinen als regelmässige Durchwachsungen von Orthoklas und Albit, welche beiden indess nicht isomorph sind, da der Orthoklas monoklinisch, der Albit triklinisch krystallisirt. Durch die stets vorkommende Zwillingsverwachsung der Albittheilchen entstehen jedoch Sammelformen, die ähnliche Dimensionen haben, wie der Adular, und daher kommt es, dass die Beimischung des an und für sich nicht isomorphen Albit an der Orthoklasform so wenig ändert.

Die übrigen Feldspathe sind isomorphe Gemische von Albit und Anorthit, wozu manchmal kleinere Mengen von Orthoklas treten. Was man Oligoklas, Andesin, Labrador genannt hat, sind nur einzelne Glieder einer continuirlichen Reihe. Jene Feldspathe, die man bisher nicht unterzubringen wusste, weil sie nicht einem dieser Fälle entsprachen, sind eben die bisher noch nicht berücksichtigten Zwischenglieder.

Zu den Feldspathen zählt der Verf. auch noch zwei Seltenheiten, den barythaltigen Hyalophan und den Danburit, welcher anstatt Thonerde Borsäure enthält.

Die partielle Isomorphie des Orthoklas und Albit, sowie die vollständigere Isomorphie des Albit, Anorthit, Danburit, die des Orthoklas und Barytfeldspathes hat ihren

Grund in der gleichen atomistischen Constitution, welche der Verf. in folgendem Schema andeutet. Links stehen die Namen der einfachen Verbindungen, rechts die der aus ihnen bestehenden Gemische:

Anorthit	$Ca_2Al_2Al_2Si_4O_{16}$	Oligoklas, Andesin, Labra-
Albit	$Na_2Al_2Si_2Si_4O_{16}$	dor etc.
Adular	$K_2\ Al_2Si_2Si_4O_{16}$	Orthoklas, Sanidin etc.
Barytfeldspath	$Ba_2Al_2Al_2Si_4O_{16}$	Hyalophan.
Danburit	$Ca_2B_2B_2Si_4O_{16}$.	

Dass die hier gegebene, gleichsam krystallographische Formel für Adular, Albit zugleich einen Theil der chemischen Constitution dieser Verbindungen ausdrücke, lässt sich durch die bekannten Bildungserscheinungen derselben darthun, denn es zeigt sich, dass von dem Siliciumgehalt die Menge Si_4 eine andere chemische Wirkungsweise besitzt als die übrigen Si_2. Die bezüglich der chemischen Mischung entwickelte Theorie muss natürlich auch verändernd auf die Classification der Feldspathe einwirken, und es wären demnach bei den gewöhnlichen Feldspathen nur drei Gattungen anzunehmen, die nach dem Verhältnisse der Mischung in Unterabtheilungen zerfallen würden, offenbar eine bedeutende Vereinfachung.

(Anzeiger d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. 1864. 28.)

---

4) Ueber die Calabar-Bohne.

Dieser neuerdings bisweilen nach Europa gebrachte Same einer in Oberguinea bei Attarpah und Calabar wachsenden Leguminose (*Physostigma venenosum*), welcher sich durch ausserordentliche Giftigkeit auszeichnet, ist von Jobst und O. Hesse chemisch untersucht worden, um die Natur des Giftes zu ermitteln (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIX, 115).

Die Verf. überzeugten sich, dass das Gift nur in den Cotyledonen der Bohne enthalten sei, und behandelten daher diese zerkleinert mit siedendem 80procent. Weingeist bis zur Erschöpfung.

Die verdampfte weingeistige Lösung hinterliess eine gelbliche Masse, die sich in Wasser emulsionsartig löste und sauer reagirte. Bleizucker fällte eine unwirksame Säure aus und Bleiessig hierauf einen geringen ebenfalls wirkungslosen Niederschlag. Das Filtrat, welches bei Zusatz von Ammoniak reichlich weiss gefällt wurde und sich rosa färbt, wurde mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und dann im Wasserbad concentrirt. Hierbei färbte sie sich ebenfalls rosa und hinterliess einen dunkelrothen amorphen Rückstand, den Weingeist unter Hinterlassung von Gummi mit rother Farbe löste. Die Lösung enthielt das essigsaure Salz eines Alkaloids, welches die Verf. *Physostigmin* nennen.

Zweckmässiger gewinnt man dasselbe durch Behandlung der wässrigen Lösung des Extracts mit Magnesia (bis saure Reaction verschwunden), Eindampfen und Aufsaugen des noch feuchten braunen Rückstandes mit Filtrirpapier, endlich Schütteln des letzteren mit Aether bis zur Entfärbung. Wird dann die Aetherlösung mit einigen Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, so behält der Aether die Oele gelöst und die darunter schwimmende rothe Lösung enthält die wässrige Lösung des schwefelsauren Alkaloids. Durch nochmalige Behandlung der letzteren mit Magnesia und Aether mag man grössere Reinheit erzielen.

Das Physostigmin bildet eine bräunlichgelbe amorphe Masse, die sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Ammoniak, Natron, Soda, Aether, Benzin und Alkohol löst. Die wässrige, deutlich alkalisch reagirende Lösung schmeckt schwach brennend und giebt mit jodhaltigem Jodkalium einen kermesfarbenen Niederschlag, mit Eisenchlorid Fällung von Eisenoxydhydrat. Der ätherischen Lösung entzieht Thierkohle das Alkaloid vollständig.

In Säuren löst sich das Physostigmin sehr leicht auf und zwar unter rother oder blauer Färbung, die durch Schwefelwasserstoff mehr oder weniger beseitigt wird. Die dargestellten Salze sind nur amorph erhalten und sind rothe in Wasser und Weingeist leicht lösliche Massen.

Das salzsaure Salz fällt durch Gerbsäure röthlichweiss und flockig, durch Platinchlorid blassgelb, leicht löslich in Salzsäure und kochendem Wasser, durch Goldchlorid bläulich, Goldabscheidung und dann Purpurfärbung nach sich ziehend, durch Quecksilberchlorid röthlichweiss, leicht löslich in Salzsäure — alle diese Niederschläge sind amorph.

Eine Analyse des Alkaloids konnte wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden.

Werden zwei Tropfen der wässrigen Physostigminlösung in das Auge eines Kaninchens gebracht, so zieht sich die Pupille nach 10 Minuten auf $\frac{1}{20}$ der natürlichen Oeffnung zusammen, bleibt so 1 Stunde und erreicht nach 5—6 Stunden ihren normalen Zustand wieder. Selbst auf das Auge eines vor Kurzem gestorbenen Thieres wirkt das Alkaloid noch ein, wenn nicht Vergiftung durch Physostigmin die Ursache des Todes war.

Innerlich genommen ist das Alkaloid ausserordentlich giftig und wird bekanntlich vom König von Calabar zu Gottesurtheilen benutzt, daher von ihm die Pflanze derartig monopolisirt, dass sie bis auf wenige Districte ausgerottet ist und aller Vorrath von Bohnen sich in seiner Verwahrung befindet. Christison empfand 15 Minuten nach dem Genuss von 0,8 Grm. einer Bohne leichten Schwindel und eine Lähmung der willkürlichen Muskeln. Harley tödtete mit einem Stück von Hirsekorngrösse erst eine Katze, dann ein Kaninchen. Am bemerkenswerthesten und in der Heilkunst verwerthbar ist aber jene oben erwähnte zusammenziehende Wirkung auf den *Sphincter Iridis* und *Musculus ciliaris*, welche den geraden Gegensatz von der Wirkung des Atropins darbietet. Für medicinische Zwecke würde es empfehlenswerther sein, blos den weingeistigen Auszug der Bohne zu benutzen, da dieser sich weit besser hält, als das isolirte Alkaloid oder dessen Verbindung mit anderen Säuren, als den in der Bohne selbst enthaltenen.

5) Directe Bildung des Formamids aus ameisensaurem Ammoniak.

Das Formamid, von Hofmann bei Einwirkung von Ammoniak auf Ameisenäther erhalten (dies. Journ. CXI, 61), ist bis jetzt noch nicht direct aus ameisensaurem Ammoniak dargestellt worden, denn bekanntlich hat es Berend aus diesem Salze durch Einwirkung von Wärme nur unter gleichzeitiger Anwendung von Harnstoff erhalten (s. dies. Journ. XCII, 383).

Lorin (Compt. rend. LIX, p. 51) hat aber in Berthelot's Laboratorium gefunden, dass man durch Destillation des ameisensauren Ammoniaks direct und ohne noch einen Körper mitwirken zu lassen, Formamid erhalten kann. Dieses Salz beginnt bei 110° zu schmelzen, bei 140° zu sieden. Gegen 150° bildet sich Kohlenoxyd, dessen Menge in dem Maasse wächst als die Temperatur steigt, und das sich bis zu Ende der Destillation regelmässig entwickelt. Die Analyse zeigte, dass es ganz rein war, ausser in der Nähe von 210°, wo es sehr kleine Mengen Wasserstoffgas enthielt. Die bis 180° übergehende Flüssigkeit riecht stark ammoniakalisch und enthält nur ein wenig Blausäure und Formamid. Die zwischen 180 und 200° gesammelte Flüssigkeit ist reich an Blausäure, wie diess schon Pelouze nachgewiesen hat, und enthält auch Formamid. Bei 195° ist die Flüssigkeit fast noch farblos, färbt sich aber bald strohgelb, dann goldgelb, endlich roth. Diese sehr complicirt zusammengesetzte Flüssigkeit enthält unter anderen kohlensaures Ammoniak. Endlich wird die Flüssigkeit syrupdick und der in der Retorte bleibende Rückstand, welcher dieselben Farbenänderungen durchmachte, wird teigig, schmutzigbraun mit schwarzen Punkten. Diese humusartige Substanz ist der Azulminsäure ähnlich, die bei Zersetzung des cyanwasserstoffsauren Ammoniaks entsteht.

Durch Mischen der zwischen 160 und 200° übergegangenen Flüssigkeiten und Stehenlassen über Schwefelsäure, bis die Gewichtsabnahme von einen Tag zum anderen unerheblich war, erhielt der Verf. endlich eine Flüssigkeit,

deren Eigenschaften die des Formamids sind. Sie ist fast farblos, geruchlos, sehr geneigt Wasser anzuziehen, bleibt im luftverdünnten Raum bei 140° im Sieden, kocht unter gewönlichem Druck bei 190° und zerfällt dabei in Kohlenoxyd, Ammoniak und Cyanwasserstoffsäure.

Es ist nicht unbedingt nothwendig, mit trocknem ameisensauren Ammoniak zu operiren. Der Verf. erhielt auch noch Formamid bei Destillation der Lösung dieses Salzes im 4—5fachen Gewicht Wasser.

---

6) Acetonitrilbromür.

Wenn 1 Gewichtstheil Acetonitril (Cyanmethyl) mit 3 Th. Brom in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit bei 100° erhalten wird, so bildet sich nach Engler (Ann. der Chem. u. Pharm. CXXIX, 124) wesentlich Acetonitrilbromür $C_4H_3NBr_2$. Dasselbe ist gelb krystallinisch, raucht an der Luft und zerfliesst. Vorsichtig erwärmt sublimirt es bei 65°, rasch erhitzt zersetzt es sich in Kohle und eine über 100° siedende Flüssigkeit.

Die Analyse ergab:

		Berechnet.
C	12,26—12,08	11,94
H	1,69	1,49
N	7,05	6,96
B	79,70	79,60

XII.

Ueber das Morin, Maclurin und Quercitrin.

Von

H. Hlasiwetz und **L. Pfaundler.**

(Im Auszuge aus den Sitzungsber. der Kaiserl. Acad. der Wissenschaft. zu Wien. Juni 1864. Vorl. Notiz Bd. **93**, pg. 121 d. Journ.)

Morin.

Ueber Gewinnung, Reinigung und Eigenschaften dieses Körpers vergleiche man dies Journ. Bd. **90**, 445.

Das Morin enthält Wasser, welches es beim Trocknen nur theilweise verliert. Es verträgt ausserordentlich hohe Temperaturen, ohne es ganz abzugeben.

Erhitzt man zerriebenes Morin in einem Luftbade, welches einen gläsernen Aufsatz hat, um den Verlauf der Erscheinung beobachten zu können, so bemerkt man, dass das Präparat anfangs gelber wird, weiterhin wieder verblasst, und bis 250° C. erhitzt, sein Aesseres kaum weiter verändert. Allmählich wachsen dann aus der höher erhitzten Masse kleine, gelbliche Krystalle von sublimirtem Morin aus, die sie nach und nach wollig überkleiden. Der grösste Theil des Morins aber wird dabei in ein missfarbiges Pulver verwandelt, oder schmilzt an heisseren Stellen zu brauner Masse.

Die Temperatur des anfangenden Sublimirens liegt nahe bei 300° C. Während dieser entweicht allmählich wohl auch die letzte Wassermenge, allein es rückt dabei der Punkt der Zersetzung auch schon so nahe, dass es leider fast unmöglich ist, eine für die Elementaranalyse genügende Menge sublimirten Morins zu gewinnen.

Die Höhe der Temperatur kann anderntheils auch durch die Dauer einer niedrigeren ersetzt werden, und wir erhielten z. B. einmal von einer Substanz, die 40 Stunden lang bei 100° getrocknet war, dieselben Zahlen, wie von einer andern, die bis 200° erhitzt worden war.

Wir nehmen für das *Morinanhydrid* die Formel $C_{12}H_8O_5$

an, wenn wir gleich das sublimirte Präparat, welches, wie bemerkt, wir allein für wasserfrei halten müssen, nicht analysiren konnten.

Daneben unterscheiden wir das gewöhnliche Morin, als *Morinhydrat* durch die Formel $C_{12}H_{10}O_6$ oder $C_{12}H_8O_5,H_2O$. Für diese lassen sich einige Verbindungen und ein Bromsubstitutionsproduct als Belege anführen.

(Davon, dass die sublimirten Krystalle wirklich Morin und nicht etwa ein sublimirtes Zersetzungsproduct sind, haben wir uns besonders überzeugt.)

Nur unter der Annahme dieser beiden Formeln erklären sich die scheinbaren Differenzen der sehr zahlreichen Verbrennungen, die wir mit möglichst gereinigten Präparaten, die bei verschiedenen Temperaturen getrocknet waren, ausgeführt haben.

a) Lufttrocken:

b) Nach 3—4stündigem Trocknen bei 100°:

c) Nach 5—10stündigem Trocknen bei 100°:

d) Nach 40stündigem Trocknen bei 100° im Luftstrom:

e) Zwischen 120—200° getrocknet:

f) Zwischen 250—298° getrocknet:

Aus der Analyse lässt sich berechnen:

a) $C_{12}H_8O_5 + 1\frac{1}{2}\ H_2O$		Gefunden im Mittel
C	55,6	55,0
H	4,2	4,1
c) $C_{12}H_8O_5 + H_2O$		Gefunden im Mittel
C	57,6	75,4
H	4,0	4,2
c) $2(C_{12}H_8O_5) + 1\frac{1}{2}\ H_2O$		Gefunden im Mittel
C	58,6	58,5
H	3,7	3,9
d) und e) $C_{12}H_8O_5 + \frac{1}{2}\ H_2O$		Gefunden im Mittel
C	59,7	55,5
H	3,7	3,7
f) $2(C_{12}H_8O_5) + \frac{1}{2}\ H_2O$		Gefunden im Mittel
C	60,9	60,4
H	3,6	3,7

Die wasserfreie Substanz $= C_{12}H_8O_5$ würde verlangen: C = 61,9; H = 3,4.

Die Formel ($C_{12}H_8O_5 + 1\frac{1}{2}\ H_2O$) verlangt ferner 10,4 p.C. Wasser. Wir fanden bei den angegebenen Temperaturen den Wasserverlust zwischen 6 und 10 p.C.

Die Schwirigkeit, das Wasser völlig und ohne sich dabei zu zersetzen, abzugeben, theilt das Morin mit dem Quercetin*).

Morinverbindungen. Das Morin geht einige Verbindungen ein, die jedoch chwierig chemisch rein darstellbar und sehr zersetzlich sind.

Gleichwohl lässt sich das Atomgewicht des Morins durch sie einigermassen controliren.

Morinkali. Löst man 1 Theil Morin in einer concentrirten Lösung von 3 Theilen kohlensaurem Kali in der Wärme, und giesst die klare Flüssigkeit in eine Schale aus, so krystallisirt während des Abkühlens die Verbindung in kleinen gelben weichen Nadeln, die man durch Abpressen in einer Schraubenpresse von der Mutterlauge befreit.

Die Verbindung lässt sich nicht ohne theilweise Zersetzung umkrystallisiren, wenn man der Lösung nicht wieder etwas kohlensaures Kali zusetzt. Bei der Unmöglichkeit, sie von den alkalihaltigen Mutterlaugen anders als durch Pressen zu befreien, ist es schwer, genau stimmende Zahlen zu erhalten. Zudem verändert sie sich auch ein wenig an der Luft und beim Trocknen, und wird, ursprünglich sattgelb, grünlichbraun. Sie wurde bei 160° getrocknet; weiter erhitzt, beginnt sie sich zu zersetzen.

0,3082 Grm. Substanz gaben 0,5635 Grm. Kohlensäure und 0,0913 Grm. Wasser.

0,3608 Grm. Substanz gaben 0,1118 Grm. schwefelsaures Kali.

$C_{12}H_9KO_6$		Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	144	50,0	49,9
H_9	9	3,3	3,3
K	39	13,5	13,9
O_6	96		
	288		

Morinnatron. Aus einer, mit kohlensaurem Natron in denselben Verhältnissen bereiteten Morinlösung krystallisirt

*) Vergl. Ber. d. kais. Acad. Bd. 36, S. 403 — Dies. Journ. 78, 257.

langsamer als die vorige, diese Verbindung von sehr ähnlichem Aeussern, welche der Reinigung dieselben Schwierigkeiten bietet.

Die Analyse lieferte nur annähernde Zahlen.

Morinkalk. Durch Fällen einer Morinkalilösung mit Chlorcalcium als gelber Niederschlag erhalten, mit Wasser gewaschen und bei 140° getrocknet. Er gab im Mittel von zwei Bestimmungen 7,3 p.C. CaO. Die Formel $C_{12}H_9CaO_6$ verlangt 7,6 p.C. CaO. Wagner fand in dem, aus Gelbholzdecoct erhaltenen Morinkalk, der sich nach seiner Angabe aus Weingeist in kleinen, schwefelgelben Krystallen ausscheidet, 6,9 p.C. Kalk. Vielleicht enthielt dieses Präparat noch etwas Maclurinkalk (moringerbsauren Kalk).

Morinbaryt. Gleichfalls von Wagner untersucht. Er kochte Morin mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt, und fand in dem rothbraunen Pulver, welches das Filtrat beim Verdunsten hinterliess, im Mittel mehrerer Bestimmungen 22,2 p.C. Baryt. Die Rechnung verlangt für die Formel $C_{12}H_9BaO_6$ 22,1 p.C.

Morinbleioxyd. Der gelbe Niederschlag, den alkoholische Bleizuckerlösung in einer alkoholischen Lösung von Morin hervorbringt, ist nicht von gleich bleibender Zusammensetzung.

Nach der Formel $C_{12}H_9PbO_6$ berechnen sich:

C 31,7; H 1,7; Pb_2O 48,9. Wagner fand zwischen 44,1 und 47,2 Bleioxyd. Wir erhielten 44,3 und 45,8 p.C.

Dazu bei der Verbrennung 32,9 Kohlenstoff und 1,9 Wasserstoff.

Morinzink. Bei Versuchen, die Wirkung des aus Zink und Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffes auf das Morin kennen zu lernen, erhielten wir auffallender Weise diese Verbindung.

Kocht man eine alkoholische, mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Morin in einem, mit einem Kühlapparate zum Condensiren des verdunstenden Weingeistes versehenen Kolben mit granulirtem Zink, so scheiden sich nach einiger Zeit aus der früher dunkleren, später ganz lichtgelb gewordenen Flüssigkeit citronengelbe, seidenglänzende Nadeln aus, die, abfiltrirt, zuerst mit Alkohol, dann mit

warmem Wasser gewaschen und getrocknet bei der Analyse Zahlen gaben, welche der Formel $C_{12}H_9ZnO_6$ nahe kommen. Sie lösen sich wenig in kaltem Alkohol, völlig in siedendem, und sind unlöslich in Wasser. Verdünnte Alkalien bewirken schnell ihre Lösung mit sattgelber Farbe. Säuren zersetzen sie unter Abscheidung des Morins.

Die Bildung dieser Verbindung ist ganz ungewöhnlich. Vielleicht liesse sich annehmen, dass der Bildung des Morinzinksalzes die eines basisch schwefelsauren Zinkoxydes vorausgeht, welches sich mit dem Morin in Morinzink, Wasser und neutrales schwefelsaures Zinkoxyd umsetzt.

Morinammoniak. Leitet man über, bei 100° getrocknetes, in einer Kugelröhre befindliches, im Wasserbade erwärmtes Morin trockenes Ammoniak, so nimmt es eine intensiv gelbe Farbe an, und zeigt, nachdem zuletzt Luft durch die Röhre geleitet wurde, eine Gewichtszunahme von 12,3 p.C.

Ist das Product der Reaction $C_{12}H_{10}O_6 + 2NH_3 - H_2O$, so berechnet sich 12,7 p.C. Gewichtszunahme.

Brommorin. Brom wirkt auf Morin heftig ein. Die Reaction wurde in einer Reibschale vorgenommen und mit dem Bromzusatze so lange fortgefahren, als noch eine Einwirkung bemerkbar war. Das Ganze wurde mit dem Pistill gut durcheinander gearbeitet, dann auf dem Wasserbade bis zum Fortgehen des Bromwasserstoffes erhitzt, zerrieben und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz ist ziemlich schwer löslich und fällt bald nach dem Auskühlen der Lösung heraus.

Sie bildet kurze, mikroskopische, meist büschelförmig gruppirte Nadeln.

Der Analyse nach enthält das Brommorin Br_3 an der Stelle von H_3:

$C_{12}H_7Br_3O_6$		Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	144	29,6	28,9
H_7	7	1,4	1,5
Br	240	49,3	49,7
O_6	96		
	487		

Die ausgesprochenste Beziehung des Morins ist die zum Phloroglucin. In dieses kann es mit Leichtigkeit übergeführt werden, sowohl durch die Einwirkung des Wasserstoffes, den man mittelst Natrium entwickelt (unter Umständen auch des, aus Zink- und Schwefelsäure entwickelten) und endlich durch die Einwirkung schmelzender Alkalien.

Löst man Morin in Wasser auf, dem man einige Tropfen Lauge zugesetzt hat, und bringt dann Natriumamalgam dazu, so bemerkt man, dass da, wo das Amalgam mit der Flüssigkeit in nächster Berührung steht, diese eine indigoblaue Färbung annimmt.

Da, wo sich diese Flüssigkeit mit der übrigen gelben mischt, erscheint sie in verschiedenen Nüancen des Grün.

Erwärmt man nun, so mischt sich durch das entwickelte Gas das Ganze zu einer grünen Flüssigkeit. Im Verlaufe der Einwirkung geht diese Färbung durch die entsprechenden Töne in ein durchsichtiges Gelbbraun über.

Nimmt man während des Versuches von Zeit zu Zeit Proben heraus, die man auf einem Uhrglase mit Salzsäure absättigt, so sieht man, wie die im Anfange noch ziemlich copiösen Ausscheidungen unzersetzten Morins immer geringer werden. Man bemerkt zugleich, dass Proben der blauen Flüssigkeit roth werden. Die Reaction ist zu Ende, wenn gar keine Ausscheidung mehr erfolgt, und in diesem Zeitpunkte findet man die Flüssigkeit bis zum lichten Strohgelb entfärbt. War das zum Versuche verwendete Morin ganz rein, so verändert sich diese Flüssigkeit auch an der Luft nicht. Weniger reine Präparate geben an der Luft sich färbende Flüssigkeiten, und beim nachherigen Absättigen geringe flockige bräunliche Ausscheidungen.

Die abgesättigte Flüssigkeit ist noch etwas lichter von Farbe, und enthält nunmehr nichts als Phloroglucin. Man kann dieses daraus mit Aether, oder aus der eingedampften Salzmasse mit Alkohol ausziehen.

Nach dem Umkrystallisiren haben wir es analysirt.

$C_6H_6O_3$	Gefunden.
57,1	56,9
4,8	4,9

	Berechnet.	Gefunden.
$C_6H_6O_3$		
H_2O	22,2	22,3

Wir haben bei der Reaction uns überzeugt, dass kein weiteres Zersetzungsproduct gebildet wird.

Es bleibt daher nur der Ausdruck

$$C_{12}H_{10}O_6 + H_2 = 2C_6H_6O_3$$

für den Vorgang übrig.

Mit demselben Enderfolg, wenn auch der äusseren Erscheinung nach verschieden, wirkt das Natriumamalgam auf eine alkoholische mit Salzsäure angesäuerte Morinlösung.

Schnell nach dem Einbringen des Amalgams nimmt die Flüssigkeit (die man fortwährend sauer erhalten muss) eine allmählich immer intensiver werdende Purpurfarbe an, die nach und nach in rothgelb, gelb und gelblich übergeht. Das Morin ist dann ganz in Phloroglucin umgewandelt. Unterbricht man jedoch die Einwirkung, wenn die rothe Farbe den höchsten Grad von Intensität erreicht hat, indem man die Flüssigkeit vom Amalgam abgiesst und von dem meistens ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt, so erhält man nach der vorsichtigen Concentration derselben auf dem Wasserbade eine Ausscheidung von glänzenden purpurrothen Prismen, welche sich durch Umkrystallisiren reinigen lassen. Sie lösen sich leicht in Alkohol mit intensiver Purpurfarbe, und Wasser fällt eine solche Lösung in röthlichen Flocken. Aether löst weniger leicht und mit einer in's Blaue schillernden Farbe.

Die rothe alkoholische Lösung der Substanz wird auf Zusatz von Aetzalkalien oder Ammoniak grasgrün; erwärmt man solche Lösungen, oder lässt sie eine zeitlang stehen, so werden sie immer gelber, zuletzt ganz weingelb, und sättigt man sie dann mit einer Säure ab, so erhält man reines Morin wieder. Weniger schnell, aber eben so vollständig wird dieser rothe Körper auch durch blosses Kochen seiner verdünnten alkoholischen Lösung in Morin zurück verwandelt.

Er erfährt ferner dieselbe Umwandlung beim Erhitzen im trockenen Zustande, und fällt man endlich seine rothe Lösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung, filtrirt den gelben

Niederschlag ab und zersetzt ihn unter Alkohol mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure, so enthält die Flüssigkeit ebenfalls nur gewöhnliches Morin.

Charakteristisch für diese rothen Krystalle ist ein höchst intensiver Dichroismus, den ihre alkoholische Lösung zeigt, wenn man sie mit etwas Alaunlösung versetzt.

Besonders in grosser Verdünnung erscheint die Flüssigkeit dann mit der gelben Farbe und dem grünen Reflex des Uranglases.

Die Analyse gab:

$C_{12}H_8O_5H_2O$.		I.	II.
C	57,6	57,4	57,3
H	42	4,0	4,0

$2(C_{12}H_8O_5) + 1\frac{1}{2}.H_2O$.		III.	IV.
C	58,6	58,8	58,6
H	3,8	3,7	3,8

Hiernach scheint der rothe Körper eine isomere Modification des Morins zu sein, und wir wollen ihn bis auf weiteres *Isomorin* nennen.

Wir haben auch den Beweis geführt, dass der Uebergang des Isomorins in Morin nicht des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft bedarf, und lediglich durch Wärme oder die Mithülfe von Alkalien erfolgt.

Eine unter Quecksilber abgesperrte, mit ausgekochten Lösungsmitteln bereitete rothe Lösung des Körpers wurde, nachdem ein Stückchen Kali eingeführt war, beim blossen Stehen nach einigen Stunden gelb und gab beim Neutralisiren dann gewöhnliches Morin.

Ebenso verlief der Process in einem Apparat, in welchem die Luft durch Wasserstoff vollständig verdrängt war.

Isomorin bildet sich auch bei der Behandlung einer Lösung von Morin in concentrirter erwärmter Schwefelsäure, die man mit Wasser so weit verdünnt hat, als es ohne Fällung möglich ist, mit granulirtem Zink.

Die Flüssigkeit wird purpurroth und mit Kali oder Ammoniak übersättigt grün.

Das Endproduct der Reaction, setzt man diese bis zur Wiederentfärbung fort, ist auch hier wieder Phloroglucin.

Wie sehr veränderte Bedingungen von Einfluss auf den Verlauf einer Reaction sind, zeigen diese verschiedenen Behandlungsweisen des Morins mit nascirendem Wasserstoff sehr deutlich. Je nach denselben erhält man entweder Isomorin, Phloroglucin oder Morinzink, ohne dass man genöthigt wäre, eine Differenz des Wasserstoffs je nach seiner Entwickelung mittelst Zink oder Natrium anzunehmen.

Erhitzt man einen Theil Morin mit einer concentrirten Lösung von drei Theilen Kalihydrat in einer Silberschale so lange, bis eine herausgenommene in Wasser gelöste Probe mit Salzsäure keine Ausscheidung von Morin mehr giebt, neutralisirt dann die Lösung der Schmelze mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether oder zieht den durch Eindampfen erhaltenen Salzrückstand mit absolutem Alkohol aus, so erhält man gleichfalls Phloroglucin.

Bei einigen Versuchen erhielten wir kleine Mengen eines zweiten Körpers, der vom Phloroglucin durch Bleizucker getrennt werden konnte und sich als Oxalsäure erwies.

Die Bildung des Phloroglucins aus Morin beim Erhitzen mit Kalihydrat kann unmöglich so erfolgen, wie wenn das Morin durch Behandlung mit Natriumamalgam in dieses übergeht.

Ausser der Oxalsäure konnten wir jedoch ein zweites Zersetzungsproduct nicht finden, und es bleibt daher fast nur die Annahme übrig, dieses, wenn es entsteht, zersetze oder oxydire sich weiter und gebe die gefundene Oxalsäure die das Phloroglucin für sich so behandelt, uns nicht lieferte. Es sind bekanntlich vornehmlich Verbindungen von der Natur der Aldehyde, die mit Wasserstoff sowohl wie mit Kalihydrat identische Producte liefern können, wie z. B. das Bittermandelöl in beiden Fällen Benzalkohol giebt.

Maclurin.

Wir fanden früher für diese Verbindung die Formel $C_{13}H_{10}O_6$, und haben nach der Art, wie sie sich mit Alkalien zerlegen lässt, sie als Phloroglucin-Protocatechusäure betrachtet.

$$\underset{\text{Maclurin.}}{C_{13}H_{10}O_6} + H_2O = \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_6H_6O_3} + \underset{\text{Protocatechusäure.}}{C_7H_6O_4}.$$

Sie zeigt, ähnlich dem Morin, ein bemerkenswerthes Verhalten gegen den Wasserstoff im Entstehungszustande, und die bei diesem gemachte Beobachtung, dass, je nachdem man ihn in saurer oder alkalischer Lösung entbindet, er sehr verschieden wirkt, wiederholt sich auch hier.

Kocht man eine nicht zu concentrirte Lösung von Maclurin unter Zusatz von Schwefelsäure mit Zink, so färbt sie sich schnell hochroth; beim weiteren Erhitzen wird sie immer lichter, und zuletzt, nach etwa halbstündigem Kochen, ist sie bis zum lichten Weingelb entfärbt und das Maclurin ist vollständig zersetzt.

Die Zersetzungsproducte sind: Phloroglucin und ein zweiter neuer Körper, den wir seiner Farbenveränderungen wegen als *Machromin* weiter beschreiben wollen. Man gewinnt ihn am besten so, dass man die vom Zink abgegossene Flüssigkeit mit etwa dem Drittheil ihres Volums Weingeist versetzt und dann mit Aether ausschüttelt, so lange sich dieser noch färbt. Die ätherischen Auszüge werden schnell abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt. Der Niederschlag ist zunächst gelblich, färbt sich aber beim Abfiltriren, und wenn er der Luft ausgesetzt wird, rasch grün. In der abgelaufenen Flüssigkeit findet man das Phloroglucin. Der Niederschlag wird mit siedendem Wasser angerührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Schwefelblei (am besten mit verdünntem Alkohol) ausgewaschen. Die Flüssigkeiten concentrirt man im Vacuumapparat. Sie färben sich dabei dunkler, setzen aber bei gehöriger Concentration lose, krümliche, wenig gefärbte Krystallmassen an, die man mit kaltem Wasser abwäscht und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus sehr verdünntem siedenden Weingeist reinigt.

Beim Erkalten fallen farblose, flimmernde Kryställchen heraus, die auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen werden.

Sie haben die ausgezeichnete Eigenschaft, sich an Luft und Licht schnell bläulich und endlich ziemlich dunkelblau zu färben, weshalb man sie davor geschützt weiter behandeln muss. Man legt nach dem Abtropfen das Filter auf dicke Lagen Fliesspapier und lässt sie lufttrocken werden. Man kann sie dann als weisse, schwach seidenglänzende Masse ablösen. Trocknet man sie in der Wärme, so färben sie sich blau.

Unter dem Mikroskop erkennt man die Krystalle als haarförmige, feine, kurze Nädelchen, die zu Bündeln und sternförmigen Gruppen vereinigt sind. Kaltes Wasser löst sie äusserst wenig, von siedendem bedürfen sie ziemliche Mengen, von Weingeist sehr wenig, etwas mehr von Aether.

Sie haben die folgenden charakteristischen Reactionen: Eine wässrige, kochend bereitete Lösung wird allmählich beim Stehen an der Luft tief veilchenblau und giebt dann auf Zusatz von Salzsäure einen amorphen indigoblauen Niederschlag. Eisenchlorid giebt (am besten in einer sehr verdünnten alkoholischen Lösung) eine schön violetrothe, weiterhin königsblau werdende Färbung. Zusatz von weinsaurem Ammoniak benimmt der blauen Farbe nur etwas ihre Reinheit, ohne sie in eine andere umzuwandeln. Verdünnte Ammoniakflüssigkeit löst die Krystalle mit röthlicher Farbe. An der Luft wird diese Lösung blau, und ebenso nehmen Lösungen, welche mit ätzenden Alkalien versetzt sind, an der Luft ein violetblaue Farbe an. Salpetersaures Silberoxyd giebt unter Reduction des Oxyds eine violete Flüssigkeit. Quecksilberchlorid giebt keine Fällung, aber die Flüssigkeit wird gleichfalls violet. Eine Trommer'sche Kupferlösung wird von der Substanz beim Erwärmen reducirt. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit orangerother, dann gelb, und beim Erwärmen smaragdgrün werdender Farbe. Diese Farbe erhält sich auch beim Verdünnen; mit Alkalien übersättigt, wird die Flüssigkeit violet. Salpetersäure giebt eine dunkelbraunrothe Lösung.

Bei der grossen Veränderlichkeit der Substanz ist es nicht ganz leicht, sie unzersetzt für die Analyse vorzubereiten.

Das Krystallwasser entweicht zwischen 100—130°. Ein Blauwerden der Substanz ist dabei selbst in sauerstofffreier Atmosphäre kaum zu vermeiden.

Die wahrscheinlichste Formel, die sich aus den Analysen ableiten lässt, ist $C_{14}H_{10}O_5 + 3.H_2O$; ihr zufolge wäre bei der Bildung des Machromins nur die Protocatechusäure betheiligt, und es liesse sich daher die Gleichung geben:

$$2(C_7H_6O_4) + 4H = C_{14}H_{10}O_5 + 3.H_2O.$$

Der Körper, welcher das Product des Oxydationsvorganges ist, demzufolge sich das Machromin bläut, lässt sich als ein dunkelindigblauer Niederschlag erhalten, wenn man eine wässrige Lösung desselben mit einem Ueberschuss von Eisenchloridlösung versetzt. Er wird mit Wasser gut ausgewaschen, dann in gelinder Wärme getrocknet, zerrieben und mit Aether ausgezogen, um Spuren vielleicht unzersetzt gebliebener Substanz zu entfernen.

Er bildet nach dem Trocknen dunkelschwarzblaue, glänzende Massen, löst sich leicht mit schön blauer Farbe in Alkohol, wird aber aus dieser Lösung durch Wasser nicht gefällt. Die alkoholische Lösung kann, etwas angesäuert, durch Natriumamalgam, eben so wie durch Zink entfärbt werden. Die mit Zink entfärbte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und dieser verdunstet liefert wieder Machromin.

Die Analyse zeigt, dass die Zusammensetzung des blauen Productes nur wenig von der des Machromins differirt.

Die von dem Machromin um $-H_2$ differirende Formel $C_{14}H_8O_5$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C	65,6	65,1	65,0
H	3,1	3,5	3,4

Die Synthese des Machromins aus Protocatechusäure ist uns nach den Methoden, nach den man sonst Einwir-

kungen des Wasserstoffs im Entstehungszustande vornimmt, nicht gelungen.

Mit ganz verschiedenem Erfolge wirkt der Wasserstoff auf das Maclurin, wenn man ihn mittelst Natriumamalgam in alkalischer Lösung entwickelt.

Löst man in einem Kolben Maclurin (1 Theil) in Wasser (10 Theile), verbindet denselben mit einem aufrechtstehenden Kühlapparat, und erhitzt mit Natriumamalgam, bis die Flüssigkeit, die anfänglich dunkelbraun erscheint, röthlich und durch alle Nüancen hindurch zuletzt wieder lichtgelb geworden ist, so ist das Maclurin zersetzt. Die alkalische Flüssigkeit ist nun ausserordentlich empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft, sie färbt sich, diesem ausgesetzt, augenblicklich röthlich, weiterhin braun. Es ist daher nothwendig, sie, ohne den Kolben zu öffnen, abzusättigen, was man durch Nachfliessenlassen verdünnter Schwefelsäure durch den Kühlapparat ausführt. Sie erscheint dann lichter als zuvor.

Die in ihr enthaltenen Producte können durch Aether ausgezogen werden Mit diesem schüttelt man sie so lange als er sich noch färbt, destillirt ihn ab, nimmt den Rückstand, der sich inzwischen wieder etwas röthlich gefärbt hat, in Wasser auf und fällt die Lösung mit Bleizucker. In der von dem Niederschlage abgelaufenen Flüssigkeit befindet sich Phloroglucin. Der Niederschlag ist anfangs weiss, färbt sich aber beim Abfiltriren und Auswaschen jedes Mal röthlich bis violetbräunlich. (Eine ähnliche Farbenveränderung erfährt die ablaufende Flüssigkeit.) Er wurde mit Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Flüssigkeit, die vom Schwefelblei abläuft, ist anfangs kaum gefärbt, allein beim Eindampfen, selbst wenn man es im Vacuumapparate vornimmt, färbt sie sich stets etwas braun.

Es ist uns, so oft und so vorsichtig wir auch den Versuch angestellt haben, nicht geglückt, dieses Zersetzungsproduct in krystallinischer Form zu erhalten.

Stets trockneten die Lösungen zu amorphen, rissigen Massen ein, die gleich löslich in Wasser, Alkohol und Aether waren.

Wir mussten uns zuletzt entschliessen, es in dieser Form getrocknet und zerrieben zu analysiren, um wenigstens ein ungefähres Urtheil über die Zusammensetzung des Körpers zu erhalten. So erhielten wir Zahlen, welche die Formel $C_{14}H_{12}O_5$ vermuthen lassen.

0,3184 Grm. Substanz bei 120° getrocknet gaben 0,7597 Grm. Kohlensäure und 0,1400 Grm. Wasser.

	$C_{14}H_{12}O_5$.	Gefunden.
C	64,6	65,0
H	4,6	4,8

Der Bleiniederschlag der Substanz, veränderlich wie diese selbst und nicht ohne Färbung darstellbar, gab bei 130° getrocknet C 22,6; H 1,4; Pb_2O 60,5 und 60,8.

Für die Formel ($C_{14}H_{10}Pb_2O_5 + Pb_2O.H_2O$) berechnet sich C 23,2; H 1,9; Pb_2O 61,3.

Wenn $C_{14}H_{12}O_5$ der Zusammensetzung der Substanz entspricht, so wäre ihre Bildung aus Protocatechusäure einfach: $2.C_7H_6O_4 + 6H = C_{14}H_{12}O_5 + 3.H_2O$.

Sie nähert sich dieser Zusammensetzung nach dem Catechuretin von Kraut und van Delden*), giebt mit Eisenchlorid eine grasgrüne, auf Zusatz von kohlensaurem Natron roth werdende Färbung, reducirt mit Leichtigkeit Silber- und alkalische Kupferoxydlösung, und giebt trocken destillirt Krystalle von den Eigenschaften des Brenzcatechins.

Acetylmaclurin. Maclurin wird von Acetylchlorid unter gewöhnlichen Verhältnissen wenig angegriffen. Schmilzt man jedoch die beiden Verbindungen in eine Röhre ein und erhitzt im Wasserbade, so ist die Einwirkung unter vollständiger Lösung der Krystalle zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit bald beendet. Das neue Product bleibt nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorids und der Salzsäure auf dem Wasserbade als ein dickflüssiges Oel zurück.

Dasselbe löst sich selbst in siedendem Wasser nicht auf, leicht dagegen in Alkohol; Wasser fällt es aus dieser Lösung milchig, und nach und nach scheidet es sich wieder

*) Ann. der Chem. **128**, 291.

in Tropfen aus. Es nahm keine krystallinische Form an, blieb mit Wasser gut gewaschen, harzartig zähe, fast weiss.

Die Formel $C_{13}(H_9 . C_2H_3O)O_6 + \frac{1}{2}.H_2O$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	57,7	57,7
H	4,1	4,5

Quercetin.

Die Fortsetzung der Untersuchung über das Quercetin, welche der Eine von uns vor mehreren Jahren begonnen hat*), hat uns gezeigt, dass die damals erhaltenen Resultate noch nicht genügen, um Schlüsse über die Constitution desselben zu rechtfertigen.

Die wichtigste Reaction, die über die Zusammensetzung des Quercetins und damit auch des Quercitrins Aufschluss geben kann, ist jedenfalls die Einwirkung des Kalihydrats in der Hitze.

Es waren früher durch dieselbe drei Körper als Zersetzungsproducte erhalten worden, davon der eine als Phloroglucin erkannt, der andere als Quercetinsäure beschrieben und der dritte für eine Verbindung beider gehalten wurde.

In dieser damals beschriebenen Weise verläuft jedoch die Zersetzung nur unter ganz bestimmten Verhältnissen. Aendert man diese (und es ist zunächst die Temperatur, die hier von Einfluss ist), so können die Producte, mit Ausnahme des Phloroglucins, welches immer gefunden wird, andere sein; dieses selbst aber wird wenigstens in wechselnden Mengen erhalten. Wir haben diesen Versuch der Zersetzung des Quercetins mit Kalihydrat sehr oft wiederholt und waren zuletzt des Erfolges in der Erlangung bestimmter Producte einigermaassen sicher; seiner vollständig sicher zu sein ist aber fast unmöglich, da es nie gelingt, die Temperarur auf einer bestimmten Höhe zu fixiren. Es

*) Dies. Journ. 78, 257.

hat sich uns ergeben, dass bei der kürzesten Dauer der Einwirkung die erstgenanannten drei Producte gebildet werden. Steigert man die Temperatur und lässt sie andauernder einwirken, so erhält man einen anderen Körper von der Natur einer schwachen Säure neben Phloroglucin und nur Spuren des dritten von uns „intermediär" genannten Körpers. Setzt man das Schmelzen endlich so lange fort, bis die rothe Farbe, die die Schmelze beim Auflösen in Wasser zeigt, zu erscheinen ganz aufhört, so erhält man nur Phloroglucin und eine Säure, die zu den schon bekannten gehört (Protocatechusäure). In diesem Falle ist also der Enderfolg den Producten nach derselbe, wie bei der Zersetzung des Maclurins mit Kalihydrat.

Wir beschreiben nun unser Verfahren, die genannten Körper zu erhalten, genauer.

Trägt man 1 Theil Quercetin in eine concentrirte Lösung (etwa 1,3—1,4 spec. Gew.) von 3 Theilen Kalihydrat ein, die sich in einer Silberschale im Sieden befindet, und dampft das Ganze rasch ein, so kommt bei fortgesetztem Erhitzen ein Punkt, wo eine herausgenommene Probe auf einer flachen Schale in wenig Wasser gelöst, an den Rändern eine purpurrothe Färbung annimmt, und sich Streifen von derselben Farbe in der goldgelb gefärbten Flüssigkeit zeigen. Verweilt sie länger an der Luft, so wird sie ganz roth. Mit Salzsäure entfärbt sie sich wieder, und es fallen gelblichweisse Flocken heraus.

Unterbricht man in diesem Stadium die Reaction, so enthält die Masse vornehmlich die in der ersten Abhandlung beschriebenen Producte: Phloroglucin und den Quercetinsäure genannten Körper, die beim Absättigen der Kalimasse sich in Lösung befinden, während der sogenannte „intermediäre" Körper flockig sich nach dem Abkühlen ausscheidet.

Von diesem Körper abfiltrirt erhält man die in der braungefärbten Lösung befindlichen Producte am bequemsten durch wiederholtes Ausschütteln der mit $\frac{1}{4}$ ihres Volumens Alkohol versetzten Flüssigkeit mit Aether. Nach

dem Abdestilliren desselben und Lösen des Rückstandes in Wasser trennt und gewinnt man Phloroglucin und Quercetinsäure in der früher angegebenen Weise. Wir erhielten mehrmals dasselbe Product wie es damals beschrieben wurde. In seinen Eigenschaften vollständig gleich, gab es auch neuerdings bei der Analyse fast dieselben Zahlen.

Statt dieses Körpers, oder mit ihm zugleich, erhielten wir jedoch in anderen Versuchen einen neuen, in seinen Reactionen diesem ausserordentlich nahe stehend, in seiner Zusammensetzung von ihm aber wesentlich verschieden.

Er unterscheidet sich von ihm, und das gestattet eine Trennung; durch eine grössere Löslichkeit in Wasser. Löst man die rohe Krystallisation, wie man sie aus den braun gefärbten Mutterlaugen erhält, in wenig heissem Wasser auf, so krystallisirt, falls sie vorhanden war, die schon beschriebene Quercetinsäure aus, und die Mutterlaugen setzen körnige Krystalle an, die der neuen Verbindung angehören. Nur eine mühsame fractionirte Krystallisation führt zu einer vollständigen Trennung. Zuletzt entfärbt man mit Kohle oder durch Ueberführen in ein Bleisalz und Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff.

Die Bedingung diese Substanz in grösserer Menge zu erhalten, scheint einfach etwas länger fortgesetztes Schmelzen zu sein. Das Weitergehen der Zersetzung zu beurtheilen hat man fast kein anderes Mittel, als die Farbenerscheinung sehr genau zu beobachten, welche die Proben der in Wasser gelösten Schmelze nach und nach zeigen.

Auf die erste, schon genannte Reaction, wonach sich die Schmelze mit goldgelber Farbe in Wasser löst und nur allmählich roth wird, folgt eine zweite, in welcher die Lösung das eigenthümliche Goldgelb verloren, dafür ein gewisses durchsichtiges Fahlgelb angenommen hat, und an der Luft um sehr viel schneller sich röthet als früher.

Die schmelzende Kalimasse, bis dahin dickflüssig, in grossen Blasen schäumend, sinkt nun etwas ein und wird teigiger. Beim Auflösen und Absättigen mit Salzsäure fällt

immer noch etwas, aber doch weniger von dem flockigen Körper heraus.

Trotz vieler Versuche waren wir nicht im Stande, dem Verfahren zur Gewinnung des nunmehr zu beschreibenden Körpers das Zufällige ganz zu benehmen, was es selbst bei der sorgfältigst beobachteten Operation noch hat. Es muss auch bemerkt werden, dass nur Operationen mit grösseren Quantitäten zum Ziele führen, Wir haben selten unter 100 Grm. Quercetin in Portionen von 25 Grm. so verschmolzen. Die Ausbeute verringert sich ungemein durch die leichte Zersetzbarkeit des Körpers, der er bei dieser Methode seiner Gewinnung ausgesetzt ist.

Besonders ist es auch das Eindampfen der grossen Flüssigkeitsmengen, die man zuletzt erhält, wodurch Verluste herbeigeführt werden. Trotz der Anwendung des Vacuumapparates ist die Menge der braunen unkrystallisirbaren Mutterlauge sehr bedeutend. Ein anderer Uebelstand besteht darin, dass das Schwefelblei immer etwas davon zurückhält, so wie man auch beim Entfärben mit Kohle an seiner Menge einbüsst.

Hat man den angegebenen Punkt beim Schmelzen des Quercetins mit Kali gar überschritten, so erhält man vielleicht weder von der Quercetinsäure noch von diesem neuen Körper eine Spur, und beide sind in einen dritten Körper verwandelt, von dem später die Rede ist.

Der erste neue Körper, den wir *Quercimerinsäure* (von μέρος Theil) nennen, hat folgende Eigenschaften:

Er ist farblos und verändert seine Farbe nicht wie die Quercetinsäure, die leicht einen Stich in's Gelbliche oder Bräunliche bekommt. Er löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, krystallisirt meistens in körnigen oder kleinen dicken, prismatischen Krystallen.

Seine Reaction ist sauer, sein Geschmack etwas adstringirend. Seine wässerige Lösung mit einer Spur eines Alkali versetzt, färbt sich schnell und intensiv purpurroth.

Mit Eisenchlorid erhält man eine dunkelblaue Reaction. Er reducirt beim Erwärmen Silber- und alkalische Kupferoxydlösung, wird von essigsaurem Bleioxyd weiss gefällt und von Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe gelöst; Er-

scheinungen, die man an der Quercetinsäure auch wahrnimmt.

Den Analysen nach aber besitzt er die Formel $C_8H_6O_5 . H_2O$.

So verschieden auch diese Zusammensetzung von der Quercetinsäure ist, so theilt die Quercimerinsäure mit dieser doch so viele qualitative Reactionen, dass man nothwendig einen nahen Zusammenhang beider Körper voraussetzen muss.

Ein solcher wird am wahrscheinlichsten, wenn man der Quercetinsäure die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ giebt, welche mit den Analysen derselben noch ganz gut übereinstimmt.

Wenn man die Quercetinsäure neuerdings mit Kalihydrat schmilzt, bis die rothe Farbe, die die Schmelze in Wasser gelöst an der Luft giebt, ganz verschwunden ist, so findet man nach dem Absättigen mit einer Säure und Ausziehen der Flüssigkeit nichts anderes als Protocatechusäure.

Und in derselben Weise verhält sich auch die Quercimerinsäure.

Wir nehmen als das einfachste an, die Quercetinsäure liefere zuerst Quercimerinsäure und Protocatechusäure, und die erstere werde weiterhin gleichfalls zu Protocatechusäure.

I. $C_{15}H_{10}O_7 + H_2O + O = C_8H_6O_5 + C_7H_6O_4$.
Quercetinsäure. Quercimerinsäure. Protocatechusäure.

II. $C_8H_6O_5 + O = C_7H_6O_4 + CO_2$
Quercimerinsäure. Protocatechusäure.

oder:

$$C_{15}H_{10}O_7 + H_2O + 2O = 2 . C_7H_6O_4 + CO_2.$$
Quercetinsäure. Protocatechus.

Wir haben schon angeführt, dass man bei andauerndem Schmelzen des *Quercetins* mit Kalihydrat weder Quercetinsäure noch Quercimerinsäure erhält.

Fährt man damit fort, bis auch die rothe Farbenerscheinung verschwindet, die die in Wasser gelöste Schmelze an der Luft zeigt, und trennt im Uebrigen die Producte wie früher, so erhält man neben Phloroglucin, von dem die Ausbeute etwas grösser geworden ist, aus dem Bleinieder-

schlage (der diessmal grau von Farbe ist und nicht gelb oder gelblichgrau wie früher) nichts anderes als Protocatechusäure, an deren Identität wir um so weniger zweifeln können, als wir in unseren letzteren Untersuchungen die Eigenschaften dieser Säure sehr oft zu beobachten Gelegenheit hatten.

Die nächsten Reactionen für ihre Erkennung sind: die eigenthümlich blaugrüne Färbung auf Zusatz von kohlensaurem Natron und die schön violete Färbung, welche die Lösung der Säure mit Eisenoxydulsalzen giebt, wenn man sie zuvor mit kohlensaurem Baryt abgesättigt hat. (Diese Reactionen theilt sie übrigens auch mit dem Brenzcatechin.)

Die Analyse ergab:

	$C_7H_6O_4$.	Gefunden.
C	54,5	54,1
H	3,9	3,9

Wir haben auch nicht versäumt, uns zu überzeugen, dass die aus den genannten Materialien gewonnenen Protocatechusäureproben bei der trockenen Destillation einen krystallinischen Körper geben, der der Formel $C_6H_6O_2$ entspricht.

Wenn wir ihn nicht ohne weiteres für Brenzcatechin erklären, so geschieht es, weil er einen etwa 8° niedrigeren Schmelzpunkt als dieses zeigte, so dass wir eine Beimischung von dem isomeren Hydrochinon für möglich halten*).

Die Beziehung der Quercimerinsäure zur Protocatechusäure ist demnach sehr einfach; es ist dieselbe wie zwischen Phenylalkohol und Benzoësäure.

Die Protocatechusäure kann stets mit vollständiger Sicherheit aus dem Quercetin erhalten werden, und ihre Gewinnung ist nicht solchen Zufällen ausgesetzt, wie die der vorhin erwähnten Producte.

*) Lautemann erhielt ein ähnliches Gemisch dieser beiden isomeren Verbindungen bei der Destillation der Oxysalicylsäure. Ann. der Chem. **120**, p. 314.

Man hat auch kaum zu befürchten, dass ein zu weit gehendes Schmelzen dieselbe zersetzt, denn ein directer Versuch hat uns überzeugt, dass sie ein andauerndes Schmelzen mit Kali verträgt, ohne wie bei der trocknen Destillation in Kohlensäure und Brenzcatechin zu zerfallen.

Der Moment, in welchem die Zersetzung der Quercetinsäure und der Quercimerinsäure beginnt, charakterisirt sich durch ein allmähliches Verschwinden der rothen Färbung, die die Kalischmelze an der Luft annimmt. Neben dieser im Abnehmen begriffenen rothen stellt sich eine grüne ein, die weiterhin einer bräunlichrothen Platz macht. Die Masse beginnt in dieser Periode wieder zu steigen und schmilzt mit kleinblasigem Schaum.

Nach der Lösung in Wasser und dem Absättigen bemerkt man kaum mehr eine Ausscheidung von Flocken. Die neutralisirte Flüssigkeit ist bräunlich, durchsichtig und giebt nun an Aether Phloroglucin und Protocatechusäure ab.

Behandlung des Quercetins mit Natriumamalgam.

Unter der vereinigten Wirkung des Wasserstoffs im *statu nascendi* und einer geringen Menge Alkali wird aus dem Quercetin schon bei gewöhnlicher, schneller bei erhöhter Temperatur eine Abspaltung von Phloroglucin bewirkt, zu der wir bei der Anwendung des Alkali für sich eine viel andauerndere Einwirkung bei hoher Temperatur nöthig hatten.

Als zweites Product tritt bei diesem Vorgang eine schwache Säure auf, die durch Reduction der Protocatechusäure entstanden zu sein scheint, und als drittes ein Körper, den man für eine Verbindung dieser mit Phloroglucin halten könnte. Das Verfahren, welches wir befolgten, bestand darin, Quercetin in einem geräumigen Kolben mit Wasser und so viel Natronlauge zusammenzubringen, dass dasselbe in der Hitze vollständig gelöst erscheint.

Dann brachten wir etwa die zwanzigfache Menge eines Amalgams hinzu, welches 3—4 p.C. Natrium enthielt, verbanden den Kolben mit einem aufwärts stehenden Kühler und erhielten die Wasserstoffentwickelung in der erhitzten Flüssigkeit so lange, bis ihre ursprünglich dunkelbraune

Farbe sich in ein lichtes, durchsichtiges Bräunlichgelb verwandelt hatte, welches sich weiterhin nicht mehr änderte.

Einstündiges Erhitzen ist mehr als genügend, diesen Punkt zu erreichen. Die Lösung der so desoxydirten Substanz ist im höchsten Grade empfindlich für den Sauerstoffzutritt. Sie wird, an die Luft gebracht, sofort dunkelbraunroth. Wir sättigten sie daher, ohne sie aus dem Kolben zu bringen, mit Salzsäure ab, die wir durch das Kühlrohr zufliessen liessen. Dadurch wurde sie noch etwas lichter von Farbe. Dass die Zersetzung vollständig war, erkennt man daran, dass der Säurezusatz keine Ausscheidung von Quercetin mehr bewirkt.

Die entstandenen Producte sind sämmtlich leicht löslich in Aether. Ausschütteln der erkalteten Flüssigkeit mit demselben entzieht sie daher vollständig.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein syrupartiger Rückstand, der bald Krystalle von Phloroglucin ansetzt. Ausser diesem enthält er aber zwei durch Bleizucker fällbare Substanzen, und das früher verfolgte Verfahren, nach dem wir Quercetinsäure und Phloroglucin trennten, ist daher auch hier anwendbar.

Der Bleiniederschlag, der in der wässrigen Lösung des ätherischen Rückstandes entsteht, ist von röthlichweisser Farbe und färbt sich an der Luft sehr bald schmutzigviolet, weshalb man ihn schnell auswaschen und zersetzen muss.

Man leitet Schwefelwasserstoff durch, nachdem man ihn mit siedendem Wasser angerührt hat, und wäscht das Schwefelblei heiss aus. Aus der abfiltrirten, im Vacuumapparate eingedampften Flüssigkeit scheiden sich nach kurzem Stehen krümliche Krystallmassen ab, welche, wenn sie sich nicht mehr vermehren, von der Mutterlauge getrennt werden.

Sie gehören einer der beiden Verbindungen an und können leicht durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem gereinigt werden.

Ihre Schwerlöslichkeit macht, dass sie immer schnell aus der Flüssigkeit wieder herauskrystallisiren. Unter dem Mikroskop unterscheidet man sie als ein Haufwerk von

feinen Prismen, sonst als schwach glänzende zarte Krystallchen, farblos oder mit einem schwachen Stich ins Röthliche (*A*).

Viel schwieriger ist wegen ihrer ausserordentlichen Löslichkeit in allen gewöhnlichen Menstruen die zweite Substanz rein zu erhalten, die sich nach der Entfernung der eben genannten noch in der Mutterlauge befindet. Sie krystallisirt aus dieser erst nach wochenlangem Stehen, nach wiederholtem Verdünnen der zum dicksten Syrup eintrocknenden Laugen, und immer nur so unvollkommen, dass man bedeutende Verluste hat. Die Krystalle sind körnig und werden zunächst durch Pressen von den dicken Laugen, weiterhin durch Kohle, Ueberführen in ein Bleisalz und Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff gereinigt, bis sie farblos erscheinen.

Ihre Lösung färbt sich beim Abdampfen stets etwas dunkler. Die Krystalle sind durchsichtig, kleinkörnig. Sie röthen Lakmus, schmecken schwach säuerlich, nicht herbe, und schmelzen bei etwa 130°, ohne dabei an Gewicht zu verlieren, und erstarren wieder strahlig krystallinisch.

Ihre wässrige Lösung, mit einem Tropfen Aetzkali vermischt, färbt sich an der Luft dunkelgelbroth. Sie giebt ferner mit Eisenchlorid eine schön grüne Färbung, die auf Sodazusatz purpurviolet wird. Eine mit kohlensaurem Baryt abgesättigte Lösung der Säure wird von Eisenvitriol graugrün gefärbt; von Eisenchlorid vorübergehend olivengrün, dann dunkelgrüngelb, auf Zusatz von Soda zu der so gefärbten Flüssigkeit dunkelroth.

Sie reducirt Silbersalpeter und eine Trommer'sche Kupferlösung beim Erhitzen. Concentrirte Salpetersäure löst die Substanz in der Kälte mit schwach gelblicher, beim Erwärmen mit gelbrother Farbe.

Aus den Analysen lässt sich die Formel $C_7H_8O_3$ berechnen, der zufolge sie sich von der Protocatechusäure um $+H_2$ und $-O$ unterschiede, und zu ihr in dem Verhältnisse eines einatomigen Alkohols zu seiner Säure stünde.

Künstlich durch die Einwirkung von Wasserstoff auf Protocatechusäure den Körper zu erzeugen, gelang eben so wenig wie die künstliche Darstellung des Machromins.

Dagegen ist es leicht, ihn durch Schmelzen mit Kalihydrat in Protocatechusäure zurückzuverwandeln, wenn man dieses so lange fortsetzt, bis die gelbrothe Farbe einer in Wasser gelösten Probe der Schmelze verschwunden ist.

Von dem früher erwähnten schwerlöslichen Körper (A) sei noch bemerkt, dass er schwach sauer reagirt, leicht von Alkohol und Aether aufgenommen wird, und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine prägnante dunkelviolettrothe Farbenreaction giebt.

Auf einem Uhrglase mit ganz verdünnter Kalilauge zusammengebracht bekommt die Lösung, beobachtet man sie auf einer weissen Unterlage, bald schön violete Ränder und Streifen. Auf die violette Färbung folgt eine gelbe und endlich eine braungelbe.

So wie die früher beschriebenen Substanzen, reducirt auch diese beim Erwärmen Silber- und Kupferlösungen.

Erhitzt man sie neuerdings mit Wasser und Natriumamalgam, so wird sie allmählich ganz zersetzt. und aus der mit Salzsäure abgesättigten Flüssigkeit kann man nun mit Aether wieder Phloroglucin*) und eine zweite Substanz (durch Bleizucker trennbar) ausziehen, welche letztere wir aber, da der Versuch nur mit kleinen Mengen angestellt werden konnte, nicht krystallisirt erhielten. Den qualitativen Reactionen nach vermuthen wir den vorigen Körper $C_7H_8O_3$.

(Aus dieser Zersetzbarkeit durch Behandlung mit Natriumamalgam erklärt sich auch, warum man diese Verbin-

*) Das Auffinden des Phloroglucins hat selbst bei ganz geringen Mengen wenig Schwierigkeiten. Es ist eine sehr beständige Verbindung und widersteht schmelzenden Alkalien sehr hartnäckig. Es findet sich immer in den von den Bleiniederschlägen abgelaufenen Flüssigkeiten und krystallisirt nach dem Entbleien und Eindampfen derselben leicht heraus. Es kann nun an seinem intensiv süssen Geschmack, seiner schwach violetten Eisenreaction, seinem constanten Wassergehalt von 22 p.C. und auch daran erkannt werden, dass seine ätherische Lösung auf einem Glasplättchen verdunstet, unter dem *Mikroskop neben* verwachsenen Prismen noch charakteristische, *dendritisch blätterartige*, an Pflanzenformen erinnernde Gestalten zeigt.

dung aus dem Quercetin in sehr wechselnden Mengen erhält, je nachdem die Einwirkung des Wasserstoffes länger oder kürzer angedauert hat.)

Endlich giebt die Substanz, schmilzt man sie mit Aetzkali bis zum Verschwinden der Farbenerscheinungen (in einer in Wasser gelösten Probe) als Zersetzungsproducte Phloroglucin und Protocatechusäure.

Die Analysen stimmen unter einander (von Substanzen verschiedener Darstellung) nicht so wie wir es wünschten.

Annähernde Werthe für die wasserfreie Substanz geben die Formeln:

	$C_{12}H_{10}O_5$.	$C_{14}H_{12}O_6$.	$C_{15}H_{14}O_6$.	$C_{19}H_{16}O_8$.
C	61,5	60,9	62,0	61,3
H	4,3	4,3	4,8	4,3

Die einfachste mit den gefundenen Zahlen jedoch am wenigsten stimmende Formel wäre $C_{13}H_{12}O_5$.

	$C_{13}H_{12}O_5$.	Gefund. im Mittel.		Berechnet.	Gefunden.
C	62,9	61,3	$C_{13}H_{12}O_5$	—	—
H	4,8	4,5	H_2O	6,7	5,3

Dieser nach erhielte man beim Schmelzen mit Kali:

$$C_{13}H_{12}O_5 + O_2 = C_5H_6O_4 + C_6H_6O_3$$

und mit Natriumamalgam behandelt:

$$C_{13}H_{12}O_5 + H_2O = C_7H_8O_3 + C_6H_6O_3.$$

Und gerade dieser Formel entspricht noch am besten die Zusammensetzung des Bleiniederschlags, der einzigen Verbindung, die uns zur Controle zu Gebote stand.

Der weisse Niederschlag, den eine alkoholische Bleizuckerlösung mit einer alkoholischen Lösung der Substanz erzeugt, enthielt bei 130° getrocknet:

C 23,6; H 1,7; Pb_2O 60,5 und 60,7.

Die Formel $C_{13}(H_9Pb_3)O_5$ verlangt:

C 23,1; H 1,6; Pb_2O 60,1.

Es ist darum nicht unmöglich, die einfachere Formel sei auch die richtige, und die Differenzen in den Analysen rühren von einer Verunreinigung her, die durch Krystallisation nicht zu entfernen ist. Wir unterlassen, diesen und den vorigen Körper mit Namen zu belegen, bevor nicht erschöpfendere Untersuchungen, zu denen es uns diesmal an Material *gebrach, vorliegen.*

Modificirt man die Einwirkung des Wasserstoffs auf das Quercetin so, dass man dieses in Weingeist löst, die Lösung mit Salzsäure ansäuert und dann erst das Amalgam einträgt, so färbt sich die Flüssigkeit purpurroth, ähnlich einer auf gleiche Weise behandelten Morinlösung, und unterbricht man den Vorgang, wenn diese Farbe an Intensität nicht mehr zunimmt, so kann man durch Verdunsten rothe Krystalle erhalten, die ein dem Isomorin analoges Product zu sein scheinen.

Ihre Reindarstellung ist nur schwieriger als beim Isomorin, und die Leichtigkeit, mit der sie sich unter denselben Bedingungen wie Isomorin in Morin, in gewöhnliches Quercetin zurückzuverwandeln, viel grösser.

Sie sind weder unverändert umzukrystallisiren noch zu trocknen. In Lösung für sich beim Stehen und Erwärmen, noch schneller in mit etwas Alkali versetzter, wobei die Flüssigkeit zuerst grün, dann allmählich gelb wird, gehen sie in Quercetin wieder über. Aus der letzteren kann dieses durch eine Säure gefällt werden.

Stein hat diese rothe Modification, denn dafür halten wir sie, unter dem Namen Paracarthamin zuerst beschrieben*). Er wandte zu ihrer Darstellung Quercetin sowohl als Quercitrin an, besprach ihre Unbeständigkeit und fand bei der Analyse die wechselndsten Zahlen.

Wir haben uns mit diesem Körper nicht eingehender befasst, bemerken aber, dass Stein's Behauptung, die er in einer Notiz über das Morin ausspricht, es sei das rothe Product aus Morin mit jenem aus dem Melletin (Quercetin) identisch, und das Morin selbst nichts als ein wasserreicheres Melletin, unrichtig ist. Die vorliegende Abhandlung enthält die Beweise von der verschiedenen Natur dieser beiden Körper.

Wir nehmen, was wir noch weiter begründen wollen, Morin als präformirten Bestandtheil des Quercetins an, und schreiben die Umwandlung des letzteren in diesen rothen Körper auf Rechnung des letzteren; allein eine Abspaltung

*) *Dies. Journ.* **89**, 491.

von Isomorin findet nicht statt, und schon darum sind die rothen Producte aus Morin und Quercetin nicht identisch.

Dasjenige aus dem Quercetin zeigt ferner auch nicht den für das Isomorin charakteristischen Dichroismus mit einer Alaunlösung.

In der von den rothen Krystallen aus Quercetin getrennten Flüssigkeit befindet sich etwas Phloroglucin.

Paradatiscetin. Bei den meisten Versuchen, das Quercetin mit Kalihydrat zu zersetzen, erhielten wir auch wechselnde Mengen jenes Productes, welches in der früheren Abhandlung über das Quercetin als „intermediärer Körper" beschrieben wurde*).

Wir haben jetzt gefunden, dass die früher befolgte Art es zu reinigen nicht genügt, es von kleinen Mengen Quercetin, mit dem es zusammen krystallisiren kann, zu befreien. Dadurch, dass wir es von diesem zu trennen lernten, mussten wir uns auch überzeugen, dass die frühere Angabe, es liefere beim neuerlichen Behandeln mit Kali wieder Quercetinsäure und Phloroglucin, und dass es demzufolge als eine Art Quercetin betrachtet werden könne, welches dieselben Bestandtheile, aber in anderen Mengenverhältnissen enthält, irrig sei.

Phloroglucin ist zwar sein constantes Zersetzungsproduct, allein sonst liefert es weder Quercetinsäure noch Protocatechusäure. Man erhält es in folgender Weise rein: Die rohe Masse desselben wird mit siedendem Wasser gut ausgewaschen, die aus der Flüssigkeit etwa herausfallenden Flocken mit der Hauptmenge wieder vereinigt, das Ganze dann trocken gepresst, hierauf in starkem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt.

Der herausfallende orangegelbe Niederschlag ist Quercetin-Bleioxyd. Seine Menge wechselt je nach der Natur des Rohpräparates.

Die von demselben ablaufende gelbe Flüssigkeit wird

---

*) Sitzungsber. der Kais. Acad. 36, 406 u. 416. Dies. Journ. 78, 257. — Kraut nennt in der Fortsetzung von Gmelin's Handbuch den Körper „Alphaquercetin". Bd. 5, p. 1397.

nun mit Schwefelsäure entbleit, das schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt und der Weingeist etwa zu $\frac{3}{4}$ abdestillirt.

Aus dieser so concentrirten Lösung fällt auf Zusatz von Wasser die Substanz in voluminösen weisslichen Flocken heraus. — Diese verwandeln sich beim Auflösen in sehr verdünntem siedenden Alkohol, Filtriren und Auskühlen, in schöne, gelbliche, glänzende Nadeln, die sehr schnell anschiessen. Von Natur eine Säure, giebt der Körper krystallisirbare Salze, und besonders das Baryt- und das Strontiansalz zeichnen sich durch die Leichtigkeit und Schönheit aus, mit welcher sie in um einen Mittelpunkt gruppirten Nadeln krystallisiren.

Diese Salze haben wir benutzt, um die Säure absolut rein zu erhalten. Sie entstehen durch Aufkochen derselben mit den kohlensauren Erden. Sehr leicht löst sich hierbei die an sich schwer lösliche Säure auf, und in kurzer Zeit krystallisiren dann aus dem Filtrat die Salze. Aus der Lösung derselben in heissem Wasser fällt Salzsäure wieder die Säure in weisslichen Flocken, die man aus Wasser, dem etwas Weingeist zugesetzt wurde, umkrystallisirt.

Wir wollen sie ihrer Zusammensetzung wegen *Paradatiscetin* nennen.

Sie charakterisirt sich durch folgende Eigenschaften:

Sie löst sich kaum in kaltem Wasser, nur in grösseren Mengen von siedendem, leicht in verdünntem Weingeist, schwerer in Aether. Die Reaction ist ziemlich stark sauer.

Eisenchlorid färbt die verdünnte alkoholische Lösung intensiv violetroth. Alkoholische Bleizuckerlösung fällt eine alkoholische Paradatiscetinlösung nicht; die wässrige Lösung wird gelb gefällt, der Niederschlag ist aber in Weingeist löslich.

Sehr verdünnte Kali- oder Natronlauge löst den Körper mit gelber Farbe. Lässt man diese Lösung in einer flachen Schale an der Luft stehen, so grünt sie sich allmählich, bis sie zuletzt dunkelgrasgrün geworden ist.

Bromwasser erzeugt in einer noch sehr verdünnten alkoholischen oder wässrigen Lösung eine rothe, bald darauf *prächtig violet* werdende Färbung. Auf Zusatz von mehr *Brom scheiden* sich harzige Flocken ab.

Versetzt man die violete Lösung mit Soda, so wird sie indigoblau. Aus dieser Lösung fallen auf Zusatz von Salzsäure rothe Flocken, die sich in Weingeist mit rother Farbe lösen.

Chlorwasser färbt die Lösung des Körpers braunroth, Chlorkalk vorübergehend roth, dann braun.

Salpetersaures Silberoxyd und alkalische Kupferoxydlösung werden beim Erwärmen von ihm reducirt.

Er schmilzt beim Erhitzen mit gelbrother Farbe.

Seine Zusammensetzung fanden wir = $C_{15}H_{10}O_6$.

		Berechnet.	I.	II.	III.
C_{15}	180	62,9	62,5	62,7	62,6
H_{10}	10	3,5	3,7	3,8	3,7
O_6	96	—	—	—	—
	286				

Barytsalz. Gelbliche, stark glänzende, spröde, bis zu 10 Millim. lange Nadeln, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Zusammensetzung: $C_{15}H_{11}BaO_7$.

Die Wassermengen des Salzes, welche durch Trocknen gefunden wurden, stehen zwischen 5 und 6 Aequivalenten.

Die Trocknung ist bei 100° schon vollständig. Von 100 bis 150° blieb das Gewicht gleich.

Strontiansalz. Es gleicht in seinen äusseren Eigenschaften vollständig dem Barytsalz. Zusammensetzung: $C_{15}H_{11}SrO_7$.

Der Wassergehalt liegt zwischen 7 und 8 Aequivalenten.

Das *Kalksalz* entsteht in gleicher Weise, krystallisirt aber weniger leicht.

Die Verbindungen des Paradatiscetins zeigen das Besondere, dass sie einen durch H_2O ausgedrückten Betrag von Wasser mehr enthalten als die wasserfreie reine Substanz, der sich durch Trocknen nicht entfernen lässt.

Dasselbe Verhältniss zeigt sich bei den Verbindungen des Morins und den noch zu beschreibenden des Quercetins.

(Es erinnert auch an das Verhältniss der isatinsauren Salze zum Isatin.)

Die Constitution des Paradatiscetins anlangend wissen wir nur anzugeben, *dass es* beim Schmelzen mit Kalihydrat *unter Bildung von Phloroglucin* zersetzt wird.

Unsere erste Abhandlung über das Quercetin enthielt die Bemerkung, dass die beschriebene Verbindung ihrer Zusammensetzung nach dem *Luteolin* Moldenhauer's nahe kommt.

Moldenhauer's Analysen stimmen noch genauer mit unseren jetzigen Zahlen als mit den früheren.

	Mittel von Moldenhauer's Analysen*).	Mittel unserer letzten Anal.
C	62,8	62,6
H	3,8	3,7

Das Luteolin scheint demnach wohl als isomer oder metamer mit unserer Substanz betrachtet werden zu können. Eine Identität beider liegt jedoch nicht vor, denn an einer Probe Luteolin fanden wir die charakteristischen Farbenreactionen nicht, welche das Paradatiscetin kaum verwechseln lassen. Das Luteolin giebt mit Natriumamalgam in angesäuerter alkoholischer Lösung die purpurrothe Färbung der Flüssigkeit, die das Morin und Quercetin auszeichnet, und diese geht durch Alkalien wie dort auch in Grün und weiterhin in Gelb über.

Beim Schmelzen mit Kali scheint sich keine Quercetinsäure zu bilden; dagegen entsteht eine krystallisirte Substanz mit der blaugrünen Eisenreaction der Protocatechusäure.

Die kleine Menge, mit der wir den Versuch anstellen mussten, reichte nicht hin, auch die Gegenwart von Phloroglucin sicher zu erkennen, obwohl wir an seiner Bildung kaum zweifeln können.

Die von uns berechnete Formel $C_{15}H_{10}O_6$ entspricht aber nach der Untersuchung von Stenhouse auch dem *Datiscetin* aus *Datisca cannabina*, welches in dieser Pflanze mit Zucker gepaart als Datiscin vorkommt**).

Die Beschreibung, die Stenhouse von dieser Verbindung giebt, enthält so Vieles, was auch auf unsere Verbindung passt, dass wir den Namen *Paradatiscetin* für dieselbe wählten.

---

*) *Ann. der Chem.* **100**, 180.

) *Ann. der Chem.* **98, 172.

Beide Körper gleichen sich in Krystallform, Farbe, Löslichkeitsverhältnissen, dem Verhalten gegen Alkalien u.s.w.

Die bei dem unsrigen als charakteristisch hervorgehobenen Reactionen sind mit dem Datiscetin noch nicht angestellt und andererseits fehlte es uns für die Behandlung unseres Körpers mit Salpetersäure, aus welcher beim Datiscetin Nitrosalicylsäure hervorgeht, an Material.

Wir müssen daher den Parallelismus der Verbindungen zu verfolgen auf später verschieben, und uns begnügen, vorläufig darauf hingewiesen zu haben.

Es ist noch ein Körper zu erwähnen, der sich unter den Zersetzungsproducten des Quercetins durch Kali findet, dessen Isolirung aber trotz der mühsamsten und zeitraubendsten Versuche nicht gelungen ist. Man würde ihn, zumal seine Menge niemals sehr beträchtlich zu sein scheint, leicht übersehen können, besässe er nicht zwei sehr empfindliche Farbenreactionen, durch die er sich verräth.

Er ist in den letzten dicklichen Mutterlaugen enthalten, aus welchen nach dem beschriebenen Verfahren das Phloroglucin auskrystallisirt ist.

In diesem befindet sich ausser ihm und Phloroglucin meistens noch eine kleine Menge Protocatechusäure, vielleicht auch Spuren von Quercetinsäure, denn die Trennung dieser Säuren von Phloroglucin durch Bleioxyd ist niemals quantitativ, weil die Bleisalze besonders bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure (und diese wird beim Fällen mit Bleizucker immer frei) ziemlich löslich sind.

Wir bemerken, dass der Körper sich durch eine intensiv violete Farbe, die er mit kohlensaurem Natron an der Luft giebt, und eine prächtig indigoblaue Färbung, die beim Vermischen selbst sehr kleiner Mengen mit concentrirter Schwefelsäure eintritt, bestimmt kennzeichnet und von den anderen bisher beschriebenen Substanzen unterscheidet. Er theilt mit diesen die Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether, und ist, scheint es, nicht krystallisirbar. Es ist möglich, dass er ein secundäres Zersetzungs*product einer derselben ist.*

Quercitrin.

Gleich im Beginne der vorliegenden Untersuchung haben wir gefunden, dass das Quercitrin, welches uns zu unseren Versuchen diente, eine Zuckerart enthält, die wesentlich verschieden ist von derjenigen, die andere Chemiker gefunden und als Quercitrinzucker beschrieben hatten.

Der von uns abgeschiedene Zucker war nicht, wie der letztere, ein sogenanntes Kohlehydrat, sondern er gab uns die wasserstoffreichere Formel $C_6H_{14}O_6$, die zugleich die des Mannits und Dulcits ist. Es war daher nothwendig, dass wir auch das Quercitrin selbst noch einmal analysirten, aus dem dieser Zucker stammte. Das Material von damals hatten wir aufgearbeitet; eine neue Quantität desselben, die wir uns verschafften, erwies sich dadurch, dass sie uns wieder diesen neuen Zucker gab, als identisch mit den früheren, und mit ihr sind die folgenden Bestimmungen ausgeführt. Wir hatten es durch wiederholtes Umkrystallisiren zuvor so gut als möglich gereinigt.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Quercitrins stimmt mit den niedrigsten und höchsten Zahlen, die bisher von anderen Analytikern gefunden wurden*).

	Bolley bei 100°.	Hlasiwetz bei 100°.	Zwenger u. Dronke b. 100°.	Hlasiwetz und Pfaundler b. 100°.	
C	52,48	52,50	52,39	52,4	52,5
H	4,95	5,04	4,91	4,9	4,9

	Zwenger und Dronke b. 165°.	Stein, nahe beim Schmelzpunkt.	Hlasiwetz u. Pfaundler geschmolz. Querc. III.	u. IV.
C	56,03	55,75	56,2	56,2
H	4,57	5,19	4,5	4,4

(Das gefundene Wasser beträgt 5,8 p.C.)

Neue Zuckerbestimmungen nach Fehling's Methode haben uns ergeben: für bei 100° getrocknetes Quercitrin:

25,2
25,0 p.C.,

für geschmolzenes Quercitrin:

25,6
25,8 p.C.

*) *Gmelin's* Handbuch 5, 1400.

Das abgeschiedene *Quercetin* fanden wir bei 120° getrocknet, bestehend aus:

		Mittel früherer Analysen des b. 100—120° getr. Quercetins.
C	59,4	59,5
H	3,6	3,8

Wir haben ferner die Beobachtung gemacht, dass gerade so wie das Morin, auch das *Quercetin* Verbindungen mit Kali und Natron eingeht, die wie diese auch dargestellt werden können. Sie sind gelb, in feinen weichen Nadeln krystallisirt, sehr leicht zersetzlich, und nur schwer ganz rein zu erhalten.

An der Luft und beim Trocknen werden sie etwas missfarbig.

Quercetinkali krystallisirt aus einer concentrirten warmbereiteten Lösung von 1 Theil Quercetin und 3 Theilen kohlensaurem Kali.

Es wurde von der Mutterlauge getrennt und behandelt wie das Morinkali. Bei 140—160° getrocknet gab es bei der Analyse in 100 Theilen:

C	51,8	—
H	2,6	—
K	12,1	12,4

Quercetinnatron. Aus 1 Theil Quercetin und 5 Theilen Soda so dargestellt wie das Kalisalz. Es ist im Aeusseren diesem sehr ähnlich, aber etwas löslicher in Wasser und krystallisirt darum langsamer. Es besteht aus:

C	53,6	—
H	3,1	—
Na	8,0	8,0

Quercetinzinkoxyd. Seine Bildungsweise entspricht der des Morinzinkoxyds. Nach mehrstündigem Kochen einer alkoholischen mit Salzsäure stark angesäuerten Quercetinlösung mit metallischem Zink scheidet es sich, meistens das Zink inkrustirend, und zum Theil die Flüssigkeit erfüllend, als sattgelber pulvriger Niederschlag von deutlich krystallinischer Structur aus.

Es wurde durch Schütteln losgelöst, abfiltrirt, zuerst mit siedendem Wasser anhaltend gewaschen, dann mit Alkohol *wiederholt ausgekocht*, mit Alkohol angerührt und

vorsichtig abgeschlämmt, um kleine graue Zinkpartikelchen zu trennen.

Die Verbindung ist so gut wie unlöslich in siedendem Wasser und Weingeist, und musste in dieser rohen Form analysirt werden. Ihre Zusammensetzung weicht bedeutend von der der beiden vorigen Verbindungen ab. Wir haben zum Beweise, dass sie doch nur Quercetin und Zink, und nicht etwa ein Zersetzungsproduct des ersteren enthält, das aus ihr durch Salzsäure ausgeschiedene und umkrystallisirte Quercetin gleichfalls analysirt.

Die Formeln dieser drei Verbindungen werden wir im Folgenden zu geben versuchen. Die Analyse gab:

C	44,8
H	3,6
Zn	17,2

Wir sollten nun damit schliessen, Formeln für das Quercetin und das Quercitrin aufzustellen.

Die Quercitrinformel ist abhängig von der des Quercetins und für diese letztere hätte man zwei Anhaltspunkte: für die Höhe ihres Molekulargewichts ihre salzartigen Verbindungen, für ihre innere Constitution ihre Reactionen und Zersetzungsproducte.

Nach dem, was wir über das Morin mitgetheilt haben, ist es nun vor Allem wahrscheinlich, dass dieser Körper in dem Quercetin präformirt ist.

Konnten wir auch, was wir mehrfach versucht haben, Morin aus dem Quercetin nicht darstellen, so lassen sich doch einige der wichtigsten Reactionen und Eigenschaften desselben viel leichter verstehen, wenn man diese Annahme macht.

Zu dieser rechnen wir: 1) die Bildung des rothen Körpers aus dem Quercetin mit Natriumamalgam in saurer Lösung, die eine, der Bildung des Isomorins vollständig parallele Erscheinung ist, so wie auch die Zurückverwandlung beider Körper in die ursprünglichen Substanzen.

2) Die Einwirkung des Natriumamalgams in alkalischer

Lösung, welche insofern bei beiden Körpern gleich verläuft, als bei beiden Phloroglucin gebildet wird.

Die bei dem Quercetin noch ausserdem auftretenden Producte kommen auf Rechnung einer zweiten Verbindung.

3) Die Entstehung des Morinzinks und des Quercetinzinks, welche unter den gleichen Umständen erfolgte. Eben so scheinen Morin sowohl wie Quercetin in concentrirter Schwefelsäure gelöst, durch Zink bis zu einem gewissen Grade parallele Zersetzungen unter Bildung rother Körper zu erleiden.

4) Die Fähigkeit, die das Quercetin hat, mit Kali und Natron Verbindungen einzugehen, die von dem in ihm enthaltenen Morin abhängen könnte, welches solche gleichfalls liefert.

5) Die Bildung von Phloroglucin beim Schmelzen des Quercetins mit Kalihydrat, die beim Morin eben so eintritt.

6) Die grosse Beständigkeit des Quercetins bei höherer Temperatur, die Langsamkeit, mit der das Wasser beim Trocknen entweicht, die Aehnlichkeit, mit welcher beide Körper sublimiren, während ein anderer grösserer Theil sich schon zersetzt u. s. w.

Es könnte endlich das Morin die Farbe und die Farbenreactionen des Quercetins mit Alkalien, Eisenchlorid u. s. w. bedingen.

Erwägt man dann, dass aus dem Quercetin ein Körper von der Formel $C_{15}H_{10}O_7$ (Quercetinsäure) erhalten wird, welcher seinestheils bei weiterer Zersetzung $C_8H_6O_5$ (Quercimerinsäure) und $C_7H_6O_4$ (Protocatechusäure) liefern kann, so liessen sich aus einer Verbindung dieses Körpers mit Morin ganz leicht die *nächsten* der Zersetzungsproducte herleiten, die wir beschrieben haben.

Es ist wohl mehr als zufällig, dass

$$\underset{\text{Quercetinsäure}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{Morin}}{C_{12}H_8O_5} = \underset{\text{Quercetin}}{C_{27}H_{18}O_{12}}$$

eine Formel repräsentirt, welche den für das wasserfreie Quercetin gefundenen Zahlen sehr gut entspricht.

Und alle die Derivate desselben, so wie zuletzt das Quercitrin lassen sich mit ihr vereinigen, wie die folgende Zusammenstellung zeigen möge.

Quercetin.

$C_{27}H_{18}O_{12}$.

	Wasserfreie Substanz. Berechnet.	Mittel der früheren Analysen*).	Stein's letzte Analysen**).	
C	60,7	60,3	60,0	60,4
H	3,4	3,7	3,9	4,2

$C_{27}H_{18}O_{12} + \frac{1}{2}H_2O$. Zwischen 120 u. 150° getrocknetes Quercetin***).

	Berechnet.					
C	59,7	59,7	59,9	59,6	59,6	59,5†)
H	3,5	3,7	3,6	3,7	3,4	3,8

$C_{27}H_{18}O_{12} + H_2O$.

	Berechnet.	Gefunden††).
C	58,6	58,3
H	3,6	3,7

Quercetinkali. ($C_{27}H_{18}O_{12}.K_2O$).

	Berechnet.	Gefunden.	
C	51,6	51,8	—
H	2,8	2,6	—
K	12,4	12,1	12,4

Quercetinnatron. ($C_{27}H_{18}O_{12}.Na_2O$).

	Berechnet.	Gefunden.
C	54,3	53,6
H	3,0	3,1
Na	7,7	8,0

Quercetinzinkoxyd.

$C_{27}H_{18}O_{12} + 4(ZnHO)$.

	Berechnet.	Gefunden.
C	43,7	48,8
H	3,0	3,6
Zn	18,8	17,2

Quercitrin. Es erhält nach dem Vorstehenden die Formel $C_{33}H_{30}O_{17}$.

Sein Zerfallen in Zucker und Quercetin ist dann ausgedrückt durch:

$$C_{33}H_{30}O_{17} + H_2O = C_{27}H_{18}O_{12} + C_6H_{14}O_6.$$

Quercitrin. Quercetin. Isodulcit.

Die vorhandenen Analysen vergleichen sich mit den berechneten Zahlen wie folgt:

---

*) Ann. der Chem. **112**, 105.

) Dies. Journ. **85, 351.

***) Gmelin's Handbuch, **5**, 1395. Mittel vieler Versuche.

†) *Stein's* Analysen. Dies. Journ. **85**, 351.

††) *Ann. der* Chem. **112**, 106.

$C_{33}H_{30}O_{17}$.

Wasserfreies Quercitrin.

	Berechnet.	Zwenger u. Dronke.	Hlas. u. Pfaundler.
C	56,7	56,0	56,2
H	4,3	4,6	4,5

$C_{33}H_{30}O_{17}.H_2O$. $C_{33}H_{30}O_{17}.2H_2O$. $C_{33}H_{30}O_{17}.3H_2O$.

(Wasserhaltige Quercitrine.)

	Berechnet.	Berechnet.	Berechnet.
C	55,3	53,9	52,6
H	4,4	4,6	4,8

	Gefunden *).	Gefunden.		Gefunden.			
C	55,7	53,6	54,1	52,5	52,5	52,4	52,4
H	5,2	5,1	5,2	5,0	5,0	4,9	4,9

Die Zuckerbestimmungen haben ergeben:

Für geschmolzene Substanz.		Berechnet.
25,6	25,8	26,1

Für wasserhaltige Substanz.

$C_{33}H_{30}O_{17}.3H_2O$.		Berechnet.
25,2	25,0	25,5

Wenn wir uns für die eben aufgestellten Formeln nicht ohne weiteres endgiltig entscheiden, so geschieht es nicht blos, weil noch andere Formeln möglich sind, die den Quercetin- und Quercitrinanalysen fast eben so gut entsprechen, sondern weil durch dieselben einerseits die Bildung des Paradatiscetins schwer erklärlich ist, und wir zum anderen nicht mit Sicherheit angeben können, ob jenes (in der Mutterlauge des Phloroglucins befindliche) Zersetzungsproduct, welches zu isoliren wir nicht im Stande waren, ein wesentliches, bei der Formulirung des Quercetins mit in Betracht zu ziehendes, oder nur ein secundäres ist.

Was übrigens das Paradatiscetin angeht, so sind wir noch nicht vollkommen überzeugt, dass seine Bildung nothwendig aus der Zusammensetzung des Quercetins hervorgeht, denn wir müssen nochmals hervorheben, dass wir bei sonst gleichem Verfahren diesen Körper in ausserordentlich wechselnden Mengen erhalten haben.

Ja, wir haben auch Quercitrin, und daraus abgeschie-

---

*) *Gmelin's Handbuch 5, 1400.*

denes Quercetin in Händen gehabt, aus welchem wir keine Spur desselben darzustellen vermochten.

Wie schon bemerkt, hat das Paradatiscetin dieselbe Zusammensetzung wie das Datiscetin, und wenn es auch nicht möglich gewesen ist, beide Körper mit einander zu vergleichen und für eine Identität Beweise beizubringen, so ist sie doch nicht unmöglich.

Das Datiscin ferner ähnelt dem Quercitrin, und es wäre denkbar, dass diese beiden Verbindungen manchmal zusammen vorkommen. Quercetinhaltiges Paradatiscetin, wie es durch blosses Umkrystallisiren der Rohproducte gewonnen wird, stellt einen scheinbar völlig homogenen Körper dar, so schön und rein krystallisirt, dass man durch seine äussere Beschaffenheit nicht entfernt auf den Verdacht einer Verunreinigung oder Beimischung geräth. Wäre ein solches Zusammenkrystallisiren oder Sichverbinden auch beim Quercitrin und Datiscin möglich, so wäre man bei den so nahe liegenden Procentgehalten der Bestandtheile völlig ausser Stande, durch die Analyse ein solches Gemisch von den reinen Körpern zu unterscheiden.

(Das Datiscetin enthält C 54,1, H 4,7.)

Vergessen wir auch nicht, wie verschiedenartig die Angaben über den Zucker und die Zuckermengen des Quercitrins lauten, und dass die Frage nach dem Grunde dieser Verschiedenheiten noch keineswegs gelöst ist.

Inzwischen hat ein directer Versuch, nach der Methode, das Paradatiscetin vom Quercetin durch Bleioxyd zu trennen, bei reinem Quercetin uns kein Paradatiscetin finden lassen; es müsste darum nicht sowohl als Gemengtheil, denn als Bestandtheil einer Verbindung angenommen werden.

Vergleicht man die Formeln der Quercetinsäure $C_{15}H_{10}O_7$ und des Paradatiscetins $C_{15}H_{10}O_6$ nur so obenhin, so zeigen sie eine scheinbare Beziehung; allein diese entfällt sogleich wenn man ihre Zersetzungsproducte berücksichtigt. Aus Paradatiscetin erhält man vornehmlich Phloroglucin, aus der Quercetinsäure Protocatechusäure.

Die Verbindungen des Quercetins mit Kali und Natron *lassen keine Formel* zu, die mehr als 54 oder 56 Atome *Kohlenstoff im Molekül* hätte, und eine solche Formel ist

nicht hoch genug, um auch das Paradatiscetin als wesentliches Zersetzungsproduct neben den anderen gefundenen zuzulassen. Da sich diese letzteren aber nach der von uns vorgeschlagenen Formel leicht erklären lassen, so haben wir sie *vorläufig* als die wahrscheinlichste angenommen, und überlassen die Lösung der Frage nach der Natur des Paradatiscetins und seiner Beziehung zum Quercitrin und Datiscetin einer späteren Untersuchung.

Diese würde übrigens noch mehrere Punkte aufzuklären haben, die eine rationelle Formel für das Quercitrin jetzt noch unmöglich machen.

Sie müsste auf die Natur des Phloroglucins noch insoweit eingehen, um zu bestimmen, ob demselben ein dreiatomiges Radical, wie Würtz annimmt*), oder ein einatomiges, wie wir bisher annahmen, zukommt. Erst dann würde eine mehr als empirische Formel des Morins sich ergeben, das wir seinestheils präexistirend im Quercetin voraussetzen.

Sie müsste damit im Zusammenhange die Isomerien des Morins und Isomorins, des Quercetins und des sogenannten Paracarthamins erklären, die ihrer Bildung nach vorläufig noch ganz vereinzelt dastehen.

Sie würde ferner ein näheres Studium der Protocatechusäure und der zahlreichen Isomeren dieser Säure einschliessen müssen. Noch ist kaum sicher bekannt, ob diese Verbindungen ein- oder mehratomig sind, ob sie in einander überführbar sind, wie man das von ihren isomeren Zersetzungsproducten, dem Brenzcatechin und dem Hydrochinon vermuthet, und ob sie vielleicht unter einander in einem ähnlichen Zusammenhange stehen, wie die verschiedenen isomeren Alkohole der Propyl- und Amylreihe, oder die verschiedenen Brenzcitronensäuren u. dergl.

Die Formel $C_7H_6O_8$, welches auch ihre nähere Zusammensetzung sei, steht offenbar in einer Beziehung zu der Salicylsäure (Oxysalicylsäure), und ist es bemerkenswerth, dass das Datiscetin von Stenhouse Nitrosalicylsäure giebt; die des Phloroglucins unterscheidet sich von ihr um CO,

*) *Repert. chim. pure. 3. 459.*

welches sie weniger, die der Quercimerinsäure um CO, welches sie mehr enthält.

$C_6H_6O_3$, Phloroglucin,

$C_7H_6O_4$, Protocatechusäure (und Isomere),

$C_8H_6O_5$, Quercimerinsäure.

Synthetische Versuche, diese Körper in einander überzuführen, scheinen daher sehr wünschenswerth.

Die Bildung unseres Machromins*) ist eine gleichfalls wichtige in der Reihe dieser Fragen, und überhaupt verspricht das Studium der Wirkungen des nascirenden Wasserstoffs in den verschiedenen Modificationen, die man dem Versuch geben kann, noch viel neue und unvermuthete Thatsachen kennen zu lernen, wenn man es erst auf Verbindungen ähnlicher complicirter Art auszudehnen unternehmen wird.

Aus welchem Grunde bei der Einwirkung des Wasserstoffs auf gewisse Verbindungen höherer Zusammensetzung mitunter zwei Moleküle zu einem zusammentreten (wie z. B. beim Bittermandelöl und seinem Uebergange in Hydrobenzin [Zinin]), in dem von uns beobachteten Falle der Bildung des Machromins aus Protocatechusäure u. a., unter welchen Bedingungen die Wirkung des nascirenden Wasserstoffs identisch, unter welchen sie verschieden verläuft, und ob sie in der That von der molekularen, und der davon verschiedenen atomistischen Form (H_2 und H) abhängt, wie Würtz anzunehmen geneigt ist — wie damit die, gewissermaassen katalytische Wirkungsweise zusammenhängt, die man vorläufig bei der Umwandlung des Morins in Isomorin u. s. w. voraussetzen möchte — alle diese Erscheinungen bedürfen noch einer viel gründlicheren Erklärung, als man bis jetzt geben kann.

---

*) Die Eigenschaften des Machromins und sein Uebergang in ein blaues Oxydationsproduct führen auf die Idee, der Körper könnte im Guajakharz schon fertig vorhanden sein und die bekannten Farbenreactionen dieses Harzes bedingen. — Diese Vermuthung beruht ausserdem auf der Thatsache, dass Protocatechusäure, aus der wir das Machromin entstanden denken, so leicht aus dem Guajakharz *gewonnen werden* kann. — Hlasiwetz und Barth, Sitzungsber. d. *Kais. Acad. Bd. 49.* — Vgl. auch Kosmann, Chem. Centralbl. 1864, 348.

Dass wir für solche und einige andere der beschriebenen Reactionen nicht aus Vorarbeiten uns unterrichten konnten, hat unsere Arbeit oft sehr erschwert, und muss uns zurückhaltender in der Bestimmung unserer Behauptungen machen, als es sonst der Fall sein könnte.

Die Menge isomerer Verbindungen, die uns in diesem Gebiete aufstösst, ist in der That erstaunlich.

Wir kennen eine Protocatechusäure, Carbohydrochinonsäure, Oxysalicylsäure und Hypogallussäure, sämmtlich von gleicher Formel; das Phloroglucin ist isomer mit der Pyrogallussäure und dem Frangulin, das Hydrochinon mit der Oxyphensäure und dem Resorcin, das, dem Datiscetin so ähnliche Paradetiscetin mit dem Luteolin. Der Quercimerinsäure muss eine Säure von der Natur der Gallussäure $C_7H_6O_5$ entsprechen, die um C reicher ist. Den Zuckerarten des Quercitrins entsprechen noch andere Isomere, wie wir zuletzt näher ermittelt haben, und so wird sich, je mehr man diese Körper untersucht, die Zahl solcher Fälle vergrössern, die zuletzt auf eine ausserordentlich feine Abstufung der Wirkungsbedingungen in der Pflanzenzelle schliessen lassen.

Wir haben in der Verbreitung des Quercitrins und der mit ihm zunächst zusammenhängenden Verbindungen mehr als blosse Andeutungen für die Wichtigkeit dieser Stoffe im pflanzlichen Leben.

Vielleicht sind sie bei der Chlorophyllbildung betheiligt, und möglicherweise kann auch eine Anzahl der Farbenerscheinungen der Blüthen durch sie bedingt sein. Die einmal versuchte Erklärung derselben liesse sich jetzt noch durch die Farbenbildungen aus dem Morin (Isomorin) und dem Maclurin (Machromin) vervollständigen.

Es ist endlich mit Grund zu vermuthen, dass das Brenzcatechin, welches man so häufig bei der trocknen Destillation von Pflanzenextracten findet (Uloth, Zwenger), aus der Protocatechusäure entsteht, einem Körper, den wir keinen Anstand nehmen jetzt schon als eines der wesentlichsten Producte pflanzlicher Vegetation zu bezeichnen.

Er *spielt seine Rolle* neben oder mit dem Phloroglucin, *mit dem er so häufig* vergesellschaftet zu sein scheint.

Der Eine von uns hat im Verein mit L. Barth kürzlich gezeigt, dass Protocatechusäure auch aus mehreren Harzen in nicht unbeträchtlicher Menge gewonnen werden kann, und es kann aus einer noch nicht beendigten Untersuchung das Resultat vorläufig mitgetheilt werden, dass es Harze giebt, die neben der Protocatechusäure auch *Phloroglucin* liefern; das Gummigutt und das sogenannte Drachenblut sind solche.

Gleichgiltig, ob man diese beiden Körper in der Form von Maclurin oder Quercetin oder ähnlichen Verbindungen in diesen Substanzen voraussetzen will, sie zeugen vor Allem für eine noch ungekannte Verbreitung derselben, und lassen dadurch auch für die Bedeutung ihrer Function einen Schluss ziehen.

Beschäftigt sich daher die physiologische Forschung in der Folge mit diesen Aufgaben, so bietet ihr unsere Untersuchung vielleicht Einiges, was sie als Fingerzeig für ihre Lösungen benutzen kann.

XIII.

Ueber die Citramalsäure und Citraweinsäure.

Aus den in einer früheren Mittheilung (s. dies. Journ. **90**, 180) beschriebenen gechlorten Säuren hat Carius (Ann. der Chem. u. Pharm. **129**, 159) das Chlor abgeschieden und durch Wasserstoff ersetzt. Es entstehen so die Citramalsäure und die Citraweinsäure, welche der Verf. nebst einigen ihrer Salze näher untersucht hat.

Die *Citramalsäure* erhielt er durch Behandlung einer 10procent. Lösung der Monochlorcitramalsäure mit Zink. Die nach vollendeter Reaction mit Ammoniak neutralisirte Lösung wurde stark verdünnt und mit Bleizucker genau *ausgefällt*. Der Bleiniederschlag, unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt, gab eine saure Lösung, die durch

wiederholtes Abdampfen von Salzsäure befreit und schliesslich durch Thierkohle entfärbt wurde.

Die Säure ist unkrystallisirbar und bildet im Vacuo eine amorphe durchsichtige Masse, die optisch inactiv scheint und an der Luft zerfliesst. Sie schmilzt über 100°, schäumt bei 130° auf, giebt ein saures Destillat (von Citraconsäure) und hinterlässt bei 160° einen schwarzen festen Rückstand.

Ihre Salze mit 2 At. Basis sind leicht darzustellen, die schwer löslichen werden in der freien Säure oder deren Alkalisalzen leicht gelöst. Die Säure verhindert die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien und reducirt ammoniakalische Silberlösung im Kochen schnell.

Das *Kalisalz* krystallisirt wie das Ammoniaksalz in rhombischen Tafeln, die in gelinder Wärme schmelzen, ihr Krystallwasser verlieren und amorph durchsichtig eintrocknen. Bei 100° getrocknet besteht es aus $C_{10}H_6K_2O_{10}$.

Das *Barytsalz*, durch überschüssiges Barytwasser in der Wärme ausgefällt, ist körnig, löst sich in viel kochendem Wasser auf und scheidet sich beim Erkalten nicht wieder aus. Dampft man ein, so erhält man schliesslich eine durchsichtige rissige spröde Masse. Alkohol fällt aus der Lösung das Salz flockig. In allen Fällen besteht das Salz bei 100° aus $C_{10}H_6Ba_2O_{10} + 2\dot{H}$ und bei 150° aus $C_{10}H_6Ba_2O_{10}$.

Das *Bleisalz*, durch Wechselzersetzung dargestellt, scheidet sich flockig weiss aus, aber erst dann, wenn mehr als 1 Aeq. Bleizucker auf das citramalsaure Alkali genommen wird. Setzt man mehr Bleizucker hinzu, so löst sich das Bleisalz wieder und dasselbe tritt ein bei Ueberschuss des citramalsauren Salzes. Dieses Bleisalz wird beim Kochen mit der Flüssigkeit, in der es sich ausschied körnig, schmilzt nicht und besteht aus $C_{10}H_6Pb_2O_{10}$ bei 100° getrocknet.

Fällt man citramalsaures Ammoniak mit Bleiessig, so erhält man ein Salz gleichen Ansehens und bei 100° aus $C_{10}H_6Pb_2O_{10} + \dot{P}b\dot{H}$ bestehend.

Das *Silbersalz* ist ein voluminöser Niederschlag, der aus Wasser *von 60° in sternförmigen* Nadeln krystallisirt. *Ueber 60° scheidet sich Silber* oft als Spiegel ab. Das Salz

löst sich leicht in der freien Säure und deren löslichen Salzen.

Die *Citraweinsäure* gewinnt man durch Eindampfen der mit Barytwasser alkalisch gemachten und so erhaltenen Lösung des monochlorcitramalsauren Baryts bei 100°. Der mit Wasser behandelte trübe Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmung allmählich zersetzt und die im Filtrat enthaltene Citraweinsäure mit Thierkohle entfärbt und eingedampft.

Die in gelinder Wärme oder im Vacuo gewonnene Säure ist amorph durchsichtig, zerfliesst an der Luft, schmilzt beim Erhitzen über 100°, entwickelt saure Dämpfe und verkohlt.

Ihre Salze der Alkalien konnten nur mit 2 At. Basis erhalten werden, und unter ihnen nur das Kalisalz krystallinisch. Sie werden durch Silber- und Bleisalze meist flockig gefällt, durch die Chloride von Baryum, Calcium, Zink und Kupfer nicht. Die Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung im Kochen, wird durch Bleizucker flockig gefällt und verhindert die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien.

Das *Bleisalz*, aus der freien Säure und Bleizucker gefällt, ist voluminös und wird beim Kochen körnig. Es löst sich in der freien Säure, in Essigsäure, oder dem Kalisalz der Citraweinsäure beim Kochen auf und scheidet sich im Erkalten in Kugeln und kurzen Prismen wieder ab. Ammoniak fällt ein basisches Salz als voluminöse Masse.

Das *Silbersalz* ist sehr voluminös und löst sich in siedendem Wasser reichlich und giebt beim Erkalten mikroskopische kugelförmig vereinte Nadeln. Die mit Ammoniak gekochte Lösung scheidet Silber ab.

XIV.

Ueber Ericinon, Arbutin und Chinasäure.

In den Destillationsproducten der Chinasäure, unter denen Wöhler Benzoësäure, Phenylsäure, Benzol, vorzugsweise Hydrochinon und ein wenig salicylige Säure nennt, fanden C. Zwenger und C. Himmelmann (Ann. der Chem. und Pharm. **129**, 203) die letztere gar nicht, Benzoësäure sehr reichlich und neben Hydrochinon auch Brenzcatechin, welches Zwenger schon bei der Destillation chinasaurer Salze beobachtet hatte.

Das von Uloth (s. d. J. **78**, 234) bei der Destillation der Auszüge aus Ericineen zuerst dargestellte und beschriebene Ericinon findet sich neben Brenzcatechin vor und die Verf. hegten daher den schon von Hesse ausgesprochenen Verdacht, dass das Ericinon mit dem Hydrochinon identisch sein möchte. In der That hat sich dieser Argwohn bestätigt und zwar an dem von Uloth selbst bereiteten Ericinon. Es ist ausserordentlich schwierig, das auf solche Art gewonnene Hydrochinon ganz frei von fremden Beimengungen zu erhalten, selbst wenn es ganz farblos ist, und dann wird sein Schmelzpunkt niedriger und es färbt sich mit der Zeit dunkler. Aber es giebt dann immer noch mit salpetersaurem Silberoxyd gekocht grünes Hydrochinon oder Chinon und das that Uloth's Ericinon auch. Es war also unreines Hydrochinon.

Es drängte sich nun die Frage auf, ob in anderen Pflanzen als der Heidelbeere aus der Familie der Ericineen ebenfalls die Chinasäure oder das Arbutin oder endlich ein anderer Körper die Quelle des Hydrochinons sei. In Bezug hierauf untersuchten die Verf. den zur Trockne gedampften wässrigen Auszug von *Pyrola umbellata* (Wintergrün), der zuerst mit Bleizucker und im Filtrat mit Bleiessig gefällt wurde. Der letztere Niederschlag enthielt keine Spur Chinasäure. Es wurde nun das Filtrat vom Bleiessigniederschlag mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und eingedampft; der Rückstand gab trocken destillirt Hydrochinon und mit Schwefelsäure und Braunstein Chinon, aber es schieden sich

aus ihm keine Krystalle von Arbutin aus. Diese erhielt man erst durch Schütteln der eingedampften Masse mit 8 Th. Aether und 1 Th. Weingeist, wobei eine die Krystallisation hindernde Substanz zurück blieb.

Das so abgeschiedene reine Arbutin hatte alle Eigenschaften, die ihm zukommen, 170° C. Schmelzpunkt, die Zusammensetzung $C_{24}H_{16}O_{14}$ (bei 100°) und spaltete sich mit Säuren in Zucker und Hydrochinon, eine Spaltung, die auch schon durch Essigsäure oder freiwillig vor sich zu gehen scheint. Das lufttrockne Arbutin enthielt 11,7 p.C. = 4 At. Krystallwasser, während Strecker und die Verf. selbst in dem aus der Bärentraube dargestellten nur 1 At. fanden.

Eine Umwandlung des Brenzcatechins in das isomere Hydrochinon gelang nicht, wenigstens nicht bei der trocknen Destillation des Arbutins, wobei nur Hydrochinon auftrat.

Die Ausbeute an Arbutin aus *Pyrola umb.* ist so reichlich, dass sie die Verf. zur Gewinnung dieses Stoffs empfehlen.

XV.

Synthese der Milchsäure.

Durch die Einwirkung des Phosgengases ist es Dr. E. Lipmann (Ann. der Chem. und Pharm. **129**, 81) gelungen, aus Aethylengas zunächst Chlorpropionsäure und daraus Milchsäure darzustellen.

Leitet man Aethylen in eine mit Phosgen gefüllte Flasche, so bildet sich im Sonnenlicht sogleich, im diffusen Licht langsam eine farblose Flüssigkeit, die sich in Wasser ohne Gasentwickelung löst. Das Wasser enthält alsdann Salzsäure und eine organische Säure, welche mit kohlensaurem Silberoxyd kalt gesättigt beim Erhitzen Silber und Chlorsilber abscheiden lässt, Eigenschaften, die dem chlorpropionsaurem Silberoxyd zukommen. Der Verf. stellte daher das *Barytsalz* dar, welches analysirt in der That die *Zusammensetzung* $C_6H_4ClBaO_4$ besass.

Als dieses monochlorpropionsaure Barytsalz mit Baryterde so lange gekocht war, bis alles Chlor an Baryum sich gebunden hatte, gab die vom überschüssigen Baryt befreite Lösung mit Chlorzink nach dem Eindampfen die charakteristischen Krystalle des milchsauren Zinkoxyds, die jedoch sehr leicht in Wasser sich lösten, also der sogen. Fleischmilchsäure angehörten.

Es scheint also aus Aethylen und Chlorkohlenoxyd zuerst Chlorlactyl zu entstehen,

$$C_2O_2Cl_2 + C_4H_4 = C_6H_4O_2Cl_2,$$

dann bei Zusatz von Wasser Chlorpropionsäure

$C_6H_4O_2Cl_2 + 2\dot{H} = C_6H_5ClO_4 + HCl$ und aus dieser schliesslich die Milchsäure.

Wenn Chlorkohlenoxyd mit Amylen im Sonnenlicht zusammentrifft, so entsteht eine stechend senfartig riechende Flüssigkeit, die bei der Destillation wieder Amylen, etwas Amylenchlorür und ein bei circa 90° siedendes Destillat liefert. Letzteres ist höchstwahrscheinlich das Leucinsäurechlorid, $C_{12}H_{10}O_2Cl_2$; es zerfällt mit Barythydrat bei 120° in Chlorbaryum, kohlensauren Baryt, Amylen und ein wenig einer organischen Säure, deren Barytsalz sowohl wie sie selbst die grösste Aehnlichkeit mit der Leucinsäure besitzt.

XVI.

Chemische Notizen.

Von

Franz Štolba in Prag.

1) Kupfer im Biere.

Bei Gelegenheit von Versuchen über die Zusammensetzung der Prager Biere, habe ich die Beobachtung gemacht, dass *die Asche einiger* derselben mitunter sehr merk*liche Quantitäten von Kupfer* enthielt. Es darf diess durch-

aus nicht Wunder nehmen, wenn man berücksichtigt, dass das Bier hier grösstentheils in kupfernen Braukesseln gebraut wird, welche der Würze eine bedeutende Oberfläche darbieten.

Die sauer reagirende Würze löst das an der Oberfläche befindliche Kupferoxyd mit Leichtigkeit auf, und auf diese Weise gelangt das Kupfer ins Bier, in welchem es vielleicht als phosphorsaures Kupferoxyd vorkommen dürfte. Die aufgenommene Menge Kupferoxyd wird überall dort am grössten sein, wo der kupferne Braukessel vor der Operation nicht sorgfältig gereinigt wird; allein selbst bei der grössten Reinlichkeit ist die Aufnahme von Kupferoxyd nicht zu vermeiden, da die der Oberfläche der Würze zunächst liegende heisse Kupferfläche in Folge ihrer abwechselnden Berührung mit der Luft und der sauer reagirenden Würze sich stetig oxydirt.

Will man sich von dem Kupfergehalt eines Bieres überzeugen, so braucht man nur 1000 Gran desselben in einer Platin- oder auch Porcellanschale einzudampfen und den Rückstand zu veraschen. — In der Asche, deren Gewicht gewöhnlich $\frac{5}{10}$—$\frac{6}{10}$ Gran beträgt, lässt sich das Kupfer mit Leichtigkeit nachweisen. Am raschesten und selbst in einer sehr geringen Bierquantität geschieht diess in folgender Art: Man nimmt einen etwa 3 Zoll langen und ebenso breiten Streifen feinen Filtrirpapiers, taucht es in das Bier und lässt dieses über einer kleinen Weingeistflamme eintrocknen, taucht abermals in das Bier, lässt es wieder eintrocknen und wiederholt diess im Ganzen etwa fünf Mal. Schliesslich wickelt man den Papierstreifen um einen blanken Eisendraht und verbrennt ihn an demselben. Die erhaltene Asche wird mit ihrem halben Volumen reinen sublimirten Salmiaks innig gemengt, mit Wasser zu einem dicken Brei angemacht und dieser in den äussersten Saum der Spiritusflamme gebracht.

Man fasst nun den Brei ganz einfach, indem man das Ende eines dünnen biegsamen Eisendrahtes zu einem etwa hanfkorngrossen Klümpchen zusammenrollt, und diesen in den Brei bringt. Die geringste Spur Kupfer verräth sich dadurch, dass die Flamme azurblau gefärbt wird.

Es ist jedoch nothwendig, sich die Ueberzeugung zu verschaffen, dass sowohl das Papier als auch der Salmiak kupferfrei ist; diess geschieht, indem man etwas von dem Papiere verascht und die Asche mit dem Salmiak gemengt in gleicher Art prüft; ferner ist es nothwendig, dass die Dille der Weingeistlampe von verzinntem Eisenblech und nicht von Messing sei.

2) Zur Kenntniss des Bleies.

Herr Prof. Wöhler in Göttingen hat bei der Elektrolyse einer Auflösung des salpetersauren Bleioxyds die Abscheidung eines Bleies von vollkommener Kupferfarbe beobachtet. Die Färbung rührte von einer sehr dünnen Schicht her, deren Menge zu einer Analyse nicht ausreichte (s. dies. Journ. **87**, 479.

Ich halte die Ansicht, die kupferrothe Farbe könnte einem allotropischen Zustandes des reinen Bleies entsprechen, für unwahrscheinlich und sehe mich genöthigt, in dieser Beziehung daran zu erinnern, dass das Blei, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, sehr schöne Anlauffarben annimmt, unter denen auch die kupferrothe vorkommt. Ich besitze in meiner Sammlung ein prachtvolles Exemplar krystallisirten Bleies, an welchem sehr schöne kupferrothe Bleikrystalle zu sehen sind: auch kommen neben diesen daselbst solche von schön grüner, blauer, violeter Farbe vor. Will man eine Probe krystallisirten Bleies von solchen Farben erhalten, so braucht man nur das Metall, das man nach dem von mir beschriebenen Verfahren krystallisiren will, beim Schmelzen so lange zu erhitzen, bis es die Anlauffarben zeigt, wonach man es in der Pappschachtel krystallisirt. Gleich wie bei diesem Blei die Farbe von einer dünnen Schicht gebildeten Oxyds herrührt, so wird auch die Farbe der Krystalle Wöhler's von einer sehr dünnen Schicht einer fremden Substanz herrühren, deren Natur freilich noch zu bestimmen ist.

Ueber die *Einwirkung reinen Wassers* auf reines Blei beim Kochen habe ich zahlreiche Versuche angestellt, welche mir folgendes Resultat ergaben:

Kocht man eine etwas grössere Menge, etwa 10—20 Grm. reinen laminirten oder granulirten Bleies mit destillirtem Wasser, so bemerkt man eine zwar sehr schwache aber anhaltende Entwickelung von Wasserstoffgas. Um diesen Versuch anzustellen, kann man einen Kolben oder eine Retorte nehmen, die man mittelst eines vollkommen dichten Korkes mit einem Gasleitungsrohre verbindet. Man füllt das Gefäss zur Hälfte mit Wasser und kocht einige Zeit, um alle Luft aus dem Wasser auszutreiben. Hierauf trägt man das Blei ein und erhitzt es zum lebhaften Kochen. Das Gasleitungsrohr lässt man in Wasser münden, welches vorher durch Auskochen von der Luft befreit wurde. Sobald die Luft aus dem Apparate durch den Dampf ausgetrieben worden, was man daran erkennt, dass keine grösseren Gasblasen entweichen, fängt man das in äusserst feinen Bläschen continuirlich entweichende Wasserstoffgas in einem passenden Gefäss auf. Ich wende zum Sammeln des Gases ein Glasröhrchen an, das beiderseits offen ist. Das eine Ende wird mittelst eines dicht schliessenden Korkes abgesperrt, welcher in der Mitte durchbohrt ist und ein ganz kurzes zu einer zugeschmolzenen Spitze ausgedehntes Glasröhrchen trägt.

Man findet, dass die angegebene Menge Blei je nach seiner wirksamen Oberfläche in einem Zeitraum von 10 Minuten $\frac{3}{4}$—2 C.C. Wasserstoffgas entwickelt. Man kann die Brennbarkeit des Gases prüfen, indem man das mit Gas theilweise gefüllte Röhrchen in das Gefäss taucht, der zugeschmolzenen Spitze einen brennenden Span oder dergl. nähert und diese mittelst einer Zange abbricht.

Das ausströmende Gas brennt mit so schwach leuchtender Flamme, dass man diesen Versuch an einem dunklen Orte anstellen muss, um die Flamme deutlich wahrnehmen zu können. — Die im Kolben befindliche Flüssigkeit ist trübe von Bleioxydhydrat und reagirt sehr stark alkalisch.

Wie sich aus dem Angegebenen ergiebt, gehört das Blei somit zu jenen Metallen, welche mit reinem Wasser gekocht, dasselbe zwar schwach aber anhaltend zerlegen, denn die Entwickelung von Wasserstoffgas dauert so lange, als noch Wasser anwesend ist.

Auch über die *Einwirkung der Salzsäure* auf reines Blei habe ich Versuche angestellt, mit Bezug auf die Angabe der Lehrbücher, das Blei werde von der Salzsäure nur beim Erhitzen und nur sehr schwach angegriffen. Ich fand, dass reines Blei von der Salzsäure bedeutend energischer angegriffen wurde, als man diesen Angaben zu Folge erwarten sollte.

Wird reines blankes Blei mit reiner Salzsäure von der Dichte = 1,12 übergossen, so entwickelt es schon bei gewöhnlicher Temperatur zahlreiche Gasbläschen von Wasserstoffgas, und zwar um so mehr, je grösser die Oberfläche, d. h. je feiner das Metall zertheilt ist. Erwärmt man es, so wird die Gasentwickelung viel lebhafter, bei Anwendung grösserer Mengen fein granulirten Bleies fast stürmisch.

Um einige Zahlenresultate anzugeben, führe ich hier an, dass 7 Grm. grob granulirten Bleies binnen 8 Minuten etwas über 30 C.C. Wasserstoffgas entwickelten, während dasselbe Blei, angewendet in Form eines dicken und sonach nur wenig Oberfläche bietenden Cylinders, in derselben Zeit nur 2 C.C. Gas entwickelte.

Wie sehr der galvanische Contact die Wasserstoffentwickelung befördert, lehrte folgender Versuch.

Ich nahm einige Stücke reinen galvanisch gefällten und schön krystallisirten Kupfers im Gewichte von 10 Grm. Sie entwickelten mit Salzsäure von D = 1,12 gekocht, binnen 10 Minuten nur 2 C.C. Wasserstoffgas. Nun fügte ich den obigen Cylinder Blei zu und liess frische Säure einwirken, es entwickelten sich nun binnen 7 Minuten 30 C.C. Wasserstoffgas. Als ich jedoch auf dieselben Stücke eine wässrige Schwefelsäure von 20 p.C. Säurehydrat einwirken liess, entwickelte sich während des 15 Minuten unterhaltenen Kochens auch nicht eine Gasblase.

Man beobachtet bei Anwendung der Salzsäure, dass die Einwirkung zu Anfang am stärksten ist und hernach immer schwächer wird; diess rührt davon her, dass, sobald die Salzsäure das gebildete Chlorblei nicht mehr aufgelöst enthalten kann, sich dieses auf dem Blei ablagert und dieses vor der Säure schützt.

3) Analyse eines in den böhmischen Steinkohlen häufig vorkommenden Minerals.

In manchen böhmischen Steinkohlen, namentlich in denen von Schlan und Kladno, kommen dünne blendendweisse Blättchen oft in einer solchen Menge vor, dass ganze Stücke Kohlen davon förmlich durchsetzt werden. Da mir eine Analyse dieser Substanz nicht bekannt ist, so habe ich dieselbe mit folgendem Resultate einer chemischen Untersuchung unterzogen. Ich fand:

Kieselerde	47,93	p.C.
Thonerde	36,78	„
Wasser	15,29	„
Summa	100,00	p.C.

Das Material der Analyse wurde sorgfältig ausgesucht und bei 100° C. getrocknet. Die Substanz enthält ausserdem Spuren von Eisenoxyd und Kalk.

Der Zusammensetzung nach könnte unsere Substanz für Kaolin gehalten werden; diesem entspricht jedoch das Verhalten gegen das Wasser nicht, da die Blättchen vom Wasser nicht verändert werden, während der Kaolin damit erweicht. Ich möchte sie eher zu jenen Substanzen rechnen, die mit dem gemeinschaftlichen Namen: Steinmark bezeichnet werden; Stoffe, die, gleich dem Kaolin, durch Zersetzung anderer Mineralien entstanden sind. Wahrscheinlich ist unsere Substauz in aufgeschwemmtem Zustande in die engen Spalten der Steinkohle gelangt, wo sie allmählich erhärtete.

Die Blättchen zeigen eine Härte = 3, fühlen sich nur wenig fettig an, haften an der Zunge und sind zu einem blendend weissen Pulver sehr leicht zerreiblich; mit Wasser zerrieben erhält man eine nur sehr wenig plastische Masse, die eingetrocknet wenig Zusammenhang besitzt.

4) Analyse eines in Brauneisenstein verwandelten Eisennagels.

Vor einigen Jahren wurden in einem Theile der zwischen dem Ross- und Neuthore Prags gelegenen Bastei Gasröhren gelegt. Bei den diessfalls vorgenommenen Arbeiten fand man eine grosse Menge von Knochen, Scherben und dergl., darunter auch einen grossen Eisennagel, der mit Beibehaltung seiner Form in Brauneisenstein verwandelt worden war. Die Umwandlung war eine vollständige und waren kleine Stücke von dem gewöhnlichen dichten Brauneisenstein nicht zu unterscheiden. An der Oberfläche sassen Sandkörnchen, Holzkohlensplitter, stellenweise auch kleine Knollen von gelblichweissem phosphorsauren Eisenoxyde.

Es schien mir von Interesse, den Wassergehalt dieses Brauneisensteins zu bestimmen; ich wählte hierzu einige besonders reine Stückchen aus und trocknete sie vorher bei 120° C. — Die getrocknete Masse verlor beim Glühen 11,14 p.C. Wasser, welches Resultat mit den Analysen des Nadeleisenerzes übereinstimmt und auf die Formel HO, Fe_2O_3 hindeutet.

XVII.

Beitrag zur Bestimmung der Magnesia und der Alkalien.

Von

Dr. **C. Rube** in Freiberg.

Herr Prof Scheerer hat eine Methode empfohlen*), um die Alkalien neben der Magnesia zu bestimmen. Das Verfahren ist folgendes:

---

*) In den Nachrichten der Königl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen. 1859. (Nr. 16.) 171. Ann. der Chem. u. Pharm. **112**, 177. Dies. Journ. **78**, 318.

Man bestimmt die Gewichtssumme der Magnesia-, Kali- und Natronsalze und zwar am besten als neutrale schwefelsaure Salze, löst die geschmolzene Masse in Wasser auf und theilt die Lösung in zwei gewogene Hälften. In dem einen Theil der Lösung bestimmt man nun auf gewöhnliche Weise mit phosphorsaurem Natron die Magnesia, und in dem anderen Theil das Kali als Kaliumplatinchlorid, wobei die Gegenwart der Magnesia nicht störend ist. Die Menge des Natronsalzes erhält man durch Subtraction der gefundenen Mengen des Magnesia- und Kalisalzes von der Gesammtsumme der schwefelsauren Salze.

Diese Bestimmungsart der Alkalien und der Magnesia kann man etwas vereinfachen, und zwar dadurch, dass man das Abwägen der in Wasser aufgelösten schwefelsauren Salze ganz unterlässt und nur die Summe der trocknen schwefelsauren Salze bestimmt. Diese schwefelsauren Salze von Kali, Natron und Magnesia werden in wenig Wasser gelöst, und unter bekannten Vorsichtsmaassregeln wird das Kali als Kaliumplatinchlorid ausgefällt. Nachdem der Niederschlag abfiltrirt und durch nochmaliges Eindampfen und Abfiltriren die letzten Reste des Doppelsalzes abgeschieden sind, versetzt man die Lösung, welche neben überschüssig zugesetztem Platinchlorid noch die Salze der Magnesia und des Natrons enthält, mit Salmiak, wodurch alles in Lösung befindliche Chlorplatin beseitigt wird. Die von dem Chlorplatinsalmiak abfiltrirte Flüssigkeit wird mit phosphorsaurem Natron versetzt, wodurch man alle Magnesia ausfällt. Der entstandene Niederschlag erscheint namentlich kurz nach der Fällung sehr voluminös und wenig krystallinisch, doch setzt er sich nach einigen Stunden auch gut ab und lässt sich leicht filtriren. Man verfährt nun weiter wie oben angegeben. Die erlangten Resultate lassen nichts zu wünschen übrig.

XVIII.

Notizen.

1) Ueber das Verhalten einiger Metallsalze gegen unterschwefligsaures Natron.

Zu den von Vohl beschriebenen Reactionen des unterschwefligsauren Natrons gegen Metallsalze (s. dies. Journ. **67**, 177) fügt W. Gibbs (Sillim. Amer. Journ. [2.] **37**. No. 111. p. 346) eine Anzahl neue Beobachtungen, welche hauptsächlich die gegenseitige Einwirkung in höheren Temperaturen als 100° umfassen.

Nickel. Kocht man neutrales Nickel-Sulfat, -Chlorid oder -Nitrat mit unterschwefligsaurem Natron, so wird erst nach sehr langer Zeit das Nickel vollständig als Sulfuret niedergeschlagen; Zusatz von wenigen Tropfen Essigsäure beschleunigt die Fällung, Ammoniak verlangsamt sie, Salzsäure dagegen verhindert sie gänzlich.

Erhitzt man aber in zugeschmolzenen Röhren bei 120° C., so ist die Zersetzung in kurzer Zeit vollendet, namentlich wenn die Lösung des Hyposulfits concentrirt angewendet wurde. Das mit Schwefel vermischte Nickelsulfuret kann bei freiem Luftzutritt mit heissem Wasser ausgewaschen werden, ohne Oxydation zu erleiden, es ist schwarz, wird beim Glühen dunkelbronzegelb und ist dann an der Luft, in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure unveränderlich. Durch Salpetersäure oder Glühen unter Luftzutritt wird es in basisches Nickelsulfat verwandelt.

Der Verf. giebt als Gleichung für das Stattfinden der Zersetzung:

$$NiCl + 2.\dot{N}a\ddot{S} = NiS + NaCl + \dot{N}aS_3O_5.$$

Es drängt sich die Frage auf, woher kommt der freie Schwefel, mit welchem das ausgeschiedene Schwefelnickel vermengt ist? Oder ist das Vorhandensein von trithionsaurem Natron in der Lösung nur eine ungeprüfte Muthmassung?

Kobalt zeigt in seinen Salzlösungen ähnliches Verhalten gegen unterschwefligsaures Natron wie Nickel, nur ist seine

Ausfällung bei 100° fast unmöglich, bei 120° erst nach längerer Zeit vollständig zu erreichen.

Uebrigens sind auch die unter gewöhnlichem Atmosphärendruck durch Schwefelnatrium aus kochenden Lösungen gefällten Sulfurete des Nickels und Kobalts völlig luftbeständig, nur muss beim Auswaschen die Lösung, aus der sie gefällt sind, mit Essigsäure schwach angesäuert werden, damit kein überschüssiges Schwefelnatrium vorhanden sei.

Um Nickel und Kobalt von anderen Metallen zu scheiden, ist unterschwefligsaures Natron nur in sehr wenigen Fällen brauchbar.

Eisen. Die Oxydulsalze dieses Metalls werden durch unterschwefligsaures Natron erst nach längerem Erhitzen bei 130—140° C. zersetzt. Es scheidet sich alles Eisen als Sulfuret aus und dieses ist luftbeständig und wird durch starke Salzsäure nicht merklich gelöst, eben so wenig durch verdünnte Schwefelsäure.

Stark geglühtes Eisenoxyd verwandelt sich, wenn es mit trocknem unterschwefligsauren Natron geglüht wird, in schwarzes Sulfuret, welches sich leicht in Salzsäure löst. Auch Nickel und Kobalt geben auf dieselbe Weise Sulfurete; gleichwohl kann man auf diese Art nicht Eisen vom Kobalt und Nickel trennen.

Thonerde. Die bekannte von Chancel empfohlene Ausfällungsmethode der Thonerde erfordert, wenn sie zuverlässig sein soll, etwas langes Kochen. Der Verf. hat gefunden dass sie weit schneller von statten geht, wenn mit concentrirter Lösung von unterschwefligsaurem Natron bei 120° C. gearbeitet wird.

Zink wird aus dem Vitriol durch Natronhyposulfit bei 120—140° C. nur unvollständig als gelblichweisses Schwefelzink (mit Schwefel vermengt) und *Mangan* gar nicht gefällt, wenn nicht Eisen anwesend ist.

2) Anwendung des sauren Fluorkaliums zur Darstellung einiger Metalloxyde im völlig reinen Zustande.

Nach Wöhler's Vorgang für die Darstellung reiner Titansäure hat W. Gibbs auch die Bereitung der Beryllerde und Unterniobsäure mit Hülfe des sauren Fluorkaliums oder Fluornatriums in völliger Reinheit ermöglicht (Sill. Amer. Journ. [2.] **37**. No. 111. p. 355).

Die *Beryllerde* kann direct aus dem fein gepulverten Beryll durch Schmelzen mit saurem Fluorkalium gewonnen werden, indem man die Schmelze mit Wasser auszieht und das in Lösung gegangene Beryll-Fluor-Kalium durch Krystallisation reinigt, es bleibt unlöslich das Aluminium-Kaliumfluorid zurück. Aber dieses Verfahren ist nicht so ökonomisch, als wenn man zuvor nach alter Weise die Aufschliessung mit kohlensaurem Natron bewerkstelligt und erst die mit Thonerde verunreinigte Beryllerde dem obigen Process unterwirft. Das Doppelsalz von Beryllium-Kaliumfluorid krystallisirt beim Erkalten in farblosen Krusten, die leicht überschüssiges Fluorkalium zurückhalten und daher ein Ueberschuss des letzteren zu vermeiden ist. Es besteht, wenn das Aequivalent des Berylliums = 7 gesetzt wird, aus $3.KF + Be_2F_3$, wie schon Berzelius angiebt, und wenn = 4,66 aus $BF + KF$. Newbery fand in 100 Th.:

		Berechnet.
Be	5,70	5,74
K	47,76	47,73
F	—	46,53

Die reine Beryllerde erhält man aus diesem Salze durch Fällung mit Ammoniak. Da dieses Doppelfluorid so leicht löslich ist wie sonst die Bifluoride, so meint der Verf. könnte man zu der Annahme veranlasst werden, dass das Fluorberyllium aus BeF_2 bestehe.

[Einfacher scheint die Trennung der Thonerde von der Beryllerde zu sein, wenn das Gemenge beider in Flusssäure gelöst und mit Fluornatrium versetzt wird, wobei Natrium-Aluminiumfluorid (Kryolith) niederfällt. D. Red.]

Unterniobsäure gewann F. W. Tustin durch Eindampfen des fein gepulverten Columbits von Middletown mit

einer Lösung sauren Fluorkaliums bis zur Trockne und Schmelzen der Masse im Platintiegel. Die rosenrothe Masse, welche in feuchter Luft zu einem krystallinischen Pulver zerfällt, löst sich in etwas flusssaurem Wasser klar auf und die Lösung giebt beim Erkalten farblose Krystalle von Unterniob-Kaliumfluorid, die man durch wiederholtes Umkrystallisiren von Eisen und Mangan reinigen kann. Es ist aber zweckmässiger, Schwefelwasserstoff durch die Lösung zu leiten, ehe man krystallisiren lässt, um Zinn und Wolfram zu beseitigen und das Eisen in Oxydul zu verwandeln. Das letztere macht bei reichlicher Anwesenheit besondere Schwierigkeiten, und es ist dann besser, folgendermaassen zu verfahren: die mit saurem Fluorkalium geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, die Lösung vom Quarz, Fluorcalcium und Kieselfluorkalium abfiltrirt, zur Trockne gedampft und durch Schwefelsäure von allem Fluor befreit. Beim nachherigen Kochen mit Wasser scheidet sich die Unterniobsäure ab und bei erneutem Kochen unter Zusatz von Kochsalz wird sie frei von Eisen, Mangan, Zinn und Wolfram. Sie kann dann wieder mit saurem Fluorkalium geschmolzen und in das durch wiederholte Krystallisation zu reinigende Doppelfluorid übergeführt werden.

Auch eine recht weitläufige Methode zur Aufschliessung des Chromeisensteins gewährt die Schmelzung mit saurem Fluorkalium. Man zersetzt die Fluoride mit Schwefelsäure, löst in Wasser, versetzt mit Ueberschuss von Natronlauge, leitet Chlor ein bis das Chromoxyd in Säure verwandelt ist, entfernt das Chlor, säuert mit Salpetersäure an und fällt durch Ammoniak Eisenoxyd und Thonerde. Im Filtrat, welches man mit Essigsäure ansäuert, werden Chromsäure und Schwefelsäure durch Bleizucker gefällt und diesen Niederschlag kocht man, nachdem er ausgewaschen ist, mit Salzsäure und Alkohol, worauf aus der Lösung das Chromoxyd wie gewöhnlich gefällt werden mag.

Die Aufschliessung des Zinnsteins lässt sich leicht durch saures Fluorkalium bewerkstelligen. Wenn die geschmolzene Masse mit Schwefelsäure zersetzt ist, kann durch Behandlung mit kaltem Wasser und Filtriren die Zinnsäure

im Filtrat beim Kochen abgeschieden und auf bekannte Art vom Eisen befreit werden.

---

3) Ueber Trennung des Cers von Lanthan und Didym.

Als bequemste und sicherste Methode für die quantitative Trennung des Cers vom Lanthan und Didym empfiehlt W. Gibbs (Sillim. Amer. Journ. [2.] **37**. No. 111. p. 352) die Behandlung jener in verdünnter Salpetersäure gelöster Oxyde mit Bleisuperoxyd. Dadurch wird das Ceroxydul völlig in Oxyd übergeführt. Dampft man nun die Lösung zur Trockne und erhitzt so hoch, dass ein Antheil Säure ausgetrieben wird, so kann man nachher mit siedendem Wasser, welches ein wenig Salpetersäure enthält, Lanthan und Didym nebst Bleinitrat in Lösung bringen, alles Cer bleibt beim überschüssigen Bleisuperoxyd zurück. Das letztere Gemenge löst sich leicht in rauchender Salpetersäure und aus dieser Lösung wird nach vorgängiger Entfernung des Bleis mittelst Schwefelwasserstoff das Cer durch Oxalsäure ausgefällt. Es verwandelt sich nämlich das Ceroxyd durch die rauchende Salpetersäure vollständig in Ceroxydul, selbst wenn grosse Mengen Bleisuperoxyd bei dieser Behandlung anwesend sind. Der Verf. bringt diese Umwandlung mit der Anwesenheit des Ueberschusses an salpetersaurem Bleioxyd in Beziehung, da er beobachtet hatte, dass ein Ceroxydulsalz unter diesen Umständen beim Kochen mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd sich nicht höher oxydirte. [Sollte nicht vielmehr die salpetrige Säure das reducirende Agens sein?]

Uebermangansaures Kali bringt in schwefelsauren und salpetersauren Ceroxydullösungen keine oder wenigstens nur sehr langsam eine ganz vollständige Höheroxydation zu Wege. Wenn nach Stapff diese dennoch bei Anwendung salzsaurer Lösungen vor sich geht, so scheint sie durch das dabei frei werdende Chlor bewirkt zu werden.

Die aus der stark verdünnten angesäuerten Lösung gefällten Oxalate des Cers, Lanthans und Didyms spült behufs der quantitativen Wägung der Verf. vom Filter in

einen Porcellantiegel, trocknet sie darin bei 100° und berechnet aus ihrem Gewicht nach der Formel $\dot{R}\ddot{C}+3\dot{H}$ die darin enthaltenen Oxyde, indem er den aus der Differenz der Atomgewichte der drei Metalle entspringenden Fehler für vernachlässigenswerth ansieht.

[Wenn man das Letztere dem Verf. auch zugeben mag, so ist doch das mittelst oxalsauren Ammoniaks gefällte Lanthansalz — und der Verf. empfiehlt zur Fällung oxalsaures Ammoniak — nach den Untersuchungen von Czudnowitz (s. dies. Journ. **80**, 38) stets ammoniakhaltig. Ausserdem findet man nirgends Angaben, ob in jenen Oxalaten bei 100° nicht schon partieller Wasserverlust eintritt. Man darf wohl voraussetzen, dass der Verf. diess geprüft hat. D. Red.]

---

4) Trennung der Oxyde des Cerits von der Beryll-, Ytter- und Thonerde und dem Eisenoxyd.

Dieselbe beruht auf dem Verhalten der Doppelsulfate des Natrons, Ceroxyduls, Lanthan- und Didymoxyds gegen gesättigte Glaubersalzlösungen, worin jene ganz unlöslich sind, während diess bei den Sulfaten des Berylliums, Yttriums, Eisens und Aluminiums nicht zutrifft. W. Gibbs (Sill. Journ. [2.] **37**. No. 111. p. 354) behandelt daher die in der möglichst geringen Menge Wassers gelösten Sulfate sämmtlicher obiger Metalloxyde, unter denen das des Eisens als Oxydul anwesend sein muss, mit einer heissen gesättigten Glaubersalzlösung und fügt trocknes pulvriges schwefelsaures Natron hinzu. Der sogleich sich abscheidende krystallinische Niederschlag der Doppelsulfate des Cers, Lanthans und Didyms wird mit heisser gesättigter Glaubersalzlösung ausgewaschen, später in verdünnter Salzsäure gelöst und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt.

Das Filtrat von den Doppelsulfaten wird behufs der Oxydation des Eisenoxyduls mit Chlorwasser behandelt und *dann die Yttererde* daraus mit oxalsaurem Ammoniak *gefällt.*

Wenn man versäumt, vor der Ausfällung mit schwefelsaurem Natron das etwa anwesende Eisen zu Oxydul zu reduciren, so werden die Ceritsulfate stets eisenhaltig.

---

5) Krystallform der sauren weinsauren Salze des Cäsiums und Rubidiums.

Die von Allen dargestellten Bitartrate des Cäsiums und Rubidiums hat Jos. Cooke jun. krystallographisch untersucht (Sillim. Amer. Journ. [2.] **37**. No. 109. p. 70). Sie sind zweigliedrig (trimetrisch, rhombisch) und ähneln den Krystallen des Weinsteins, aber sie sind mit diesen nicht als isomorph anzusehen; denn abgesehen von grossen Winkeldifferenzen sind sie gar nicht spaltbar nach der basischen Axenebene und haben eine abweichende Ausbildung, insofern ihnen die beim Weinstein stark entwickelten Brachydomenflächen fehlen.

Die Axenverhältnisse des Cäsiumbitartrats sind:

$a : b : c = 0{,}661 : 1 : 0{,}694$

die des Rubidiumbitartrats:

$a : b : c = 0{,}695 : 1 : 0{,}726$

die des Weinsteins:

$a : b : c = 0{,}7372 : 1 : 0{,}7113$

Der Verf. hat die von Rammelsberg mit a bezeichnete Nebenaxe zur Hauptaxe c gemacht.

Hieraus folgen die Neigungen in den Flächen des Hauptoktaëders, welche Rammelsberg mit 2A, 2B und 2C bezeichnet, wenn man mit dem Verf. die Axen a und c vertauscht,

beim Cäsiumbitartrat $2A = 103^0$, $2B = 128^0, 50'$, $2C = 98^0, 30'$,

beim Rubidiumbitartrat $2A = 103^0, 40'$, $2B = 126^0, 43'$, $2C = 99^0, 34'$,

beim Weinstein $2A = 100^0, 20'$, $2B = 125^0, 46'$, $2C = 103^0, 38'$.

In Bezug auf die gemessenen Winkel und die durch Zeichnungen veranschaulichte Ausbildung der Krystalle verweisen wir auf das Original.

Es sind in *dem Cäsiumbitartrat* vorzugsweise ausgebildet *die Flächen (nach des* Verf. Bezeichnung) $\infty a : b : \infty$

$\infty a : b : c$, und an mehreren die hemiedrisch auftretenden Flächen des Hauptoktaëders als rechte $+\frac{1}{2}(a : b : c)$, und die eines Oktaëders $(\frac{1}{3}a : b : 3c)$ als linke. Bei den rechts auftretenden hemiedrischen Flächen (deren Krystalle ein wenig Rubidium enthalten) fehlen die Linken meist ganz, bei den linken des zuletzt genannten Oktaëders kommen bisweilen die rechten des Hauptoktaëders vor, bisweilen finden sich die Flächen des Hauptoktaëders vollständig, aber immer so, dass die Hälfte überwiegend ausgedehnt ist und weit glänzendere Flächen darbietet, als die andere. Die meist sehr grossen Flächen des Oktaëders $(\frac{1}{3}a : b : 3c)$ sind stets matt und rauh und konnten nur mit Hülfe aufgelegter Glimmerblättchen annähernd gemessen werden.

Die zweierlei entgegengesetzt hemiedrisch ausgebildeten Sorten Krystalle könnten fast den Verdacht erwecken, als wäre in ihnen rechte und linke Weinsäure enthalten, aber zur Darstellung derselben ist nur die gewöhnliche Art der Weinsäure benutzt worden.

Die Krystalle des Rubidiumbitartrats haben überwiegend ausgebildet (nach des Verf. Bezeichnungsweise) $\infty a : b : \infty c$, $+\frac{1}{2}(a : b : c)$ und $a : b : \infty c$. Die letzteren finden sich am Cäsiumsalz nur sehr untergeordnet.

Die Flächen $\infty a : b : \infty c$ und $\infty a : \infty b : c$ sind an beiden Salzen parallel der verticalen Axe stark gestreift und parallel mit ihnen existirt so vollkommene Spaltbarkeit, dass man Stücke mit rechtwinkliger Flächenneigung aus ihnen leicht herausspalten kann.

6) Ueber fractionirte Destillationen.

Einen Beitrag zu den von Berthelot und Wanklyn gemachten Beobachtungen über die Perioden, in denen sich aus Gemischen flüchtiger und weniger flüchtiger Substanzen die verschiedenen Gemengtheile bei der Destillation entfernen, liefert auch Carey Lea in Bezug auf die äthylirten Ammoniakbasen (Sillim. Amer. Journ. [2.] **37**. No. 111. *p. 377).*

Wenn man die Chloride von Aethylamin, Bi- und Triäthylamin mit Aetzkali destillirt, so sollte man das leichtest flüchtige Aethylamin in den ersten Antheilen des Destillats erwarten, das schwerstflüchtige Triäthylamin in den letzten. Gerade das Gegentheil findet statt, sobald das Aethylamin in überwiegender Menge vorhanden ist. Man erhält das Triäthylamin fast ganz in den ersten Fractionen und kaum Spuren davon in den späteren an Aethylamin und Biäthylamin reichen Antheilen.

---

7) Bildung von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Diese Verbindung entsteht nach E. Lesieur (Compt. rend. t. **59**, p. 191) durch zwei neue Reactionen, die von gewissem Interesse sind.

1 Aeq. phosphorsaures Ammoniak und 2 Aeq. Magnesia in der Kälte zusammengebracht vereinigen sich direct zu dem Doppelsalz:

$$PO_5, NH_3, HO + 2.MgO = PO_5, 2.MgO, NH_3, HO.$$

Auch kohlensaure Magnesia giebt diese Verbindung, natürlich unter Entwickelung von Kohlensäure.

Durch eine ähnliche Reaction bindet die pyrophosphorsaure Magnesia Ammoniak, wenn man dieselbe mit freiem, kohlensauren Ammoniak oder mit Schwefelammonium in der Kälte zusammenbringt:

$$PO_5, 2.MgO + NH_3 + HO = PO_5, 2.MgO, NH_3, HO.$$
$$PO_5 + 2.MgO + NH_3, HO, CO_2 = PO_5, 2.MgO, NH_3, HO + CO_2.$$
$$PO_5 + 2.MgO + NH_3, HS + HO = PO_5, 2.MgO, NH_3, HO + HS.$$

Wenn man pyrophosphorsauren Kalk mit Magnesia sättigt, so dass die Flüssigkeit sehr schwach alkalisch ist, so entsteht ein Niederschlag, der ein Gemisch ist von phosphorsaurem Kalk und pyrophosphorsaurer Magnesia und eine der Magnesia proportionale Menge Ammoniak absorbirt unter Bildung des Ammoniakdoppelsalzes.

Diese sehr einfachen Reactionen können jedenfalls mit Nutzen zur Darstellung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia für die *Zwecke der Agricultur* angewendet werden.

---

8) Ueber einen gelben Farbstoff aus Rosanilin.

(Aus einem Briefe des Stud. chem. Max Vogel d. Z. in Marburg an Erdmann.)

Leitet man salpetrige Säure in starkem Strome in eine alkoholische Lösung von käuflichem Fuchsin oder reinem Rosanilin, so beobachtet man die prachtvollsten Farbenphänomene. Nach Kurzem geht die rothe Farbe durch Violet in ein prächtiges Blau über, und bei weiterem Einleiten von salpetriger Säure wandelt sich das Blau in Grün um. Lässt man diese grüne Lösung einige Stunden lang stehen, so geht die grüne Farbe in ein schönes Rothgelb über. Schneller wird die Verwandlung des Grün in Gelb durch weiteres Einwirkenlassen der salpetrigen Säure auf die erwähnte grüne Lösung herbeigeführt. Nun verändert sich die Farbe nicht weiter und man erhält beim Eindampfen im Wasserbade eine rothbraune klebrige Masse, welche beim Erkalten erstarrt, und gepulvert den Farbstoff von schön zinnoberrother Farbe liefert, von welchem Product ich Ihnen eine kleine Probe sandte.

Nach den angestellten Analysen kommt dem gelben Stoffe die Formel $C_{16}H_8NO_6$ zu. Ich habe jedoch erst Analysen von einer Darstellung gemacht, und es muss noch untersucht werden, ob die Analysen von einer zweiten Darstellung harmoniren.

Der neue Farbstoff zeigt eher das Verhalten einer Säure als das einer Basis. Er löst sich nur schwierig in verdünnten, leichter in concentrirten Säuren, mit Leichtigkeit aber in Alkalien. Säuren scheiden aus der alkalischen Lösung den Farbstoff als eine auf der Oberfläche schwimmende flockige Masse ab. In Alkohol, Schwefelkohlenstoff Chloroform und Aether ist das Gelb löslich, in Wasser unlöslich.

Ich behalte mir das nähere Studium des neuen Körpers, sowie eine Anstellung von Versuchen über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilinblau, Anilinviolet *und Anilingrün* etc. vor.

XIX.

Studien über die Cemente.

Von

Dr. W. Heldt.

(Die nachstehenden Mittheilungen sind einer umfangreichen Arbeit des verstorbenen Verfassers entlehnt, welche derselbe behufs der Preisbewerbung unternommen hatte. D. Red.)

Ueber die kieselsauren Kalkverbindungen.

a) *Saurer kieselsaurer Kalk* ($2.SiO_3 + CaO + 2$ aq.).

Das saure Kalksalz wird erhalten, wenn man zu einer Chlorcalciumlösung Wasserglas tropft. Es fällt ein reichlicher, weisser Niederschlag, der leicht auszuwaschen geht und bei 100° getrocknet folgende Resultate gab.

0,974 Grm. mit verdünnter Salpetersäure digerirt, welche das Salz sehr leicht zersetzt, gaben nach dem Glühen 0,645 Grm. Kieselerde.

Die filtrirte Flüssigkeit hinterliess (geglühten Niederschlag von oxalsaurem Kalk mit SO_3 behandelt) 0,468 Grm. schwefelsauren Kalk.

0,832 Grm. gaben beim Glühen 0,104 Grm. Verlust.

Aus diesen Daten entspringt die Formel:

	Gefunden.	Berechnet.
$2.SiO_3$	= 66,2	66,53
CaO	= 19,95	20,50
2 aq.	= 12,5	12,97
	99,65	100,00

Auffallender Weise konnte diese Verbindung, auch wenn man ihr Kalkhydrat in der verschiedenartigsten Form zuführte, nicht zum Erhärten gebracht werden, weder im lufttrocknen noch im geglühten Zustande.

Lässt man das frisch gefällte Salz 24 Stunden lang noch in der Flüssigkeit stehen, so nimmt dasselbe, wiewohl es zu Anfang nur in Form durchsichtiger Wolken sich abschied, allmählich krystallinische Structur an und setzt sich

gut ab. Mit einem Glasstab umgerührt, knirscht es nun wie Sand am Glase, ebenso zwischen den Zähnen.

Nachdem das schwach geglühte Salz ebensowohl wie das stark geglühte und lufttrockne, mit reinem Kalkhydrat aus gebranntem Marmor, 8 Wochen lang angestellt, *nicht* erhärteten, wurde dasselbe mit Kalkhydrat im Ueberschuss vermischt, welches aus Chlorcalcium durch Kali gefällt worden war. In 8 Wochen trat keine Erhärtung ein.

Es wurde nun versucht, das Salz in einer Lösung des Kalkes in Rohrzucker zur Erhärtung zu bringen. Die gesättigte Rohrzuckerlösung war aber ebenfalls nach 2 Monaten ohne Einfluss.

Wird eine mit Kalk gesättigte Rohrzuckerlösung mit Wasserglas versetzt, so entsteht sogleich ein gallertartiger, durchsichtiger Niederschlag, und nach einigen Stunden ist die ganze Flüssigkeit in eine Gallerte verwandelt, die sehr schwer auszuwaschen ist. Mit Kalkbrei angerührt erhärtete die Gallerte nicht in 8 Wochen. Der gallertartige Niederschlag ist eine Verbindung von Zuckerkalk mit kieselsaurem Kalk und wird deshalb beim Glühen geschwärzt.

Versetzt man dagegen die Rohrzuckerlösung mit $\frac{2}{3}$-kieselsaurem Natron, so fällt ein flockiger Niederschlag, der wie frisch gefällte Thonerde aussieht und sich erst nach einiger Zeit absetzt, dann aber in mässiger Wärme eine käsige Beschaffenheit annimmt. Auch dieser Niederschlag konnte mit Kalkhydrat nicht zum Erhärten veranlasst werden.

b) Basisch-kieselsaure Kalkverbindungen.

Wird trocknes Wasserglas mit so viel trocknem Kalihydrat versetzt, dass folgende Verhältnisse gebildet werden: $SiO_3 + 2.KO$ und $SiO_3 + 3.KO$, ferner $2.SiO_3 + 5.KO$, und die auf diese Weise abgewogenen und gemischten Quanten in Wasser gelöst, so geben alle diese Flüssigkeiten Niederschläge in Chlorcalciumlösung, welche aber, auch nach Monate langem Stehen und vor der Kohlensäure der *Luft geschützt, in* Wasser weder krystallinisch werden noch *erhärten.*

Wird das Fritzsche'sche Salz ($3.NaO + 2.SiO_3 + 16$ aq.) zu einer Auflösung von Chlorcalcium gesetzt, so fällt ein zarter, durchsichtiger Niederschlag, welcher nach langem Stehen in der Flüssigkeit nicht hart wird. Wird der durch $\frac{2}{3}$-kieselsaures Natron erhaltene Niederschlag mit Kalkbrei angerührt, so erhärtet derselbe ziemlich schnell unter Wasser und wird auffallend schwer.

Der Niederschlag saugt mit Begierde Kohlensäure aus der Luft auf, was aus folgender Analyse ersichtlich ist, die mit dem auf feiner Leinwand ausgewaschenen und dann im Wasserbad so schnell als möglich getrockneten Salze angestellt worden war, das aber nicht weiter vor der durch das Brennen der Spiritusflamme erzeugten Kohlensäure geschützt worden war.

0,9235 Grm. gaben mit verdünnter Salpetersäure zersetzt 0,342 Grm. SiO_3.

Aus dem Filtrat wurden nach dem Eindampfen durch Glühen des mit Oxalsäure gefällten Kalks, der dann mit SO_3 behandelt wurde, erhalten: 0,730 schwefelsaurer Kalk.

0,839 Grm. gaben beim Glühen 0,079 Grm. Wasser.

0,970 Grm. gaben in dem Apparat von Fritzsche behandelt mit Schwefelsäure 0,2046 Grm. Kohlensäure, welche Verhältnisse auf 100 berechnet die folgende procentische Zusammensetzung gaben:

Kieselerde	= 37,03	p.C.
Kalk	= 32,8	„
Wasser	= 9,4	„
Kohlensäure	= 21,0	„
	100,23	p.C.

Man sieht, dass der grösste Theil des Kalkes von der Kohlensäure gebunden worden ist, und dass das Salz, wenn man sich durch Glühen die Kohlensäure und das Wasser ausgetrieben denkt, $\frac{2}{3}$-kieselsaurer Kalk, wie man erwarten sollte, und nicht $\frac{1}{2}$-kieselsaurer Kalk sein muss, denn:

37 SiO_3 : 32 CaO giebt nahezu das Aequivalentenverhältniss $1\frac{1}{2}$ CaO : 1 SiO_3.

Es haben sich demnach bei der Entstehung des Salzes zersetzt:

3.CaCl und 3.NaO, $2.SiO_3$ in
3.CaO, *2.*SiO_3 und 3Na, 3Cl.

Da diess erhaltene Kalksalz gut mit Kalkbrei erhärtet, so wurde, da das auf diese Weise erhaltene Product wegen der beigemischten Kalktheile, die man bei der Schwerlöslichkeit des Kalkes in Wasser nicht entfernen kann, versucht, die harte Verbindung aus dem kohlensäurefreien, feuchten Salz in einem Ueberschuss von Kalkwasser zu erzeugen. Die Darstellung des erhärteten Products mittelst Kalkwasser gelingt aber nicht.

Es wurde nun wieder die Lösung des Kalks in Rohrzucker über die basische Verbindung gegossen, und dicht verschlossen stehen gelassen. Nach 8 Wochen war aber keine Erhärtung bemerkbar.

Da auf genannte Weise kein zu einer Analyse taugliches Präparat erhalten werden konnte, so musste auf weitere Bearbeitung der Verbindung Verzicht geleistet werden, denn das aus Kalkbrei erhaltene Product ist, wie angeführt, zur Analyse völlig unbrauchbar, und die Versuche, das freie Kalkhydrat mittelst Rohrzuckerlösung auszuziehen, mussten aufgegeben werden, weil das basische Kalksalz ebenfalls an Rohrzuckerlösung Kalk abgiebt.

Auch verdünnte Kalilösung, die Wochen lang mit dem basischen Salz angestellt wurde, war ohne Einfluss auf dasselbe. Die erhärtende Verbindung musste also auf andere Weise hergestellt werden, worüber unten das Nähere.

Zunächst mögen hier die Versuche folgen, die der Verf. angestellt hat, um zu ermitteln, welche Eigenschaften die durch Glühen erhaltenen Verbindungen des Kalks mit Kieselerde darbieten. — Sefström's Versuche konnten hier, so verdienstlich sie auch sind, nicht berücksichtigt werden, weil derselbe sich so enormer Hitzegrade bediente, die für den Mörtel keine Anwendung finden können, ja die jedem Mörtel seine erhärtenden Eigenschaften völlig entziehen würden.

Halb-kieselsaurer Kalk. 2 Aeq. reiner, gebrannter Marmor, frei von Kohlensäure, wurde mit 1 Aeq. staubförmiger, *aus Wasserglas* mittelst Salmiak gefällter und nach dem *Trocknen zu feinstem* Staub geriebener Kieselerde, innig

gemischt und im Platintiegel 4 Stunden lang im Kohlenfeuer, ohne Anwendung von Gebläse, geglüht. Man erhält ein leicht bewegliches pulvriges Präparat, welches sich mit Wasser nicht erwärmt. Das Pulver erhärtete, unter Wasser stehend, nicht, auch nicht, wenn dasselbe mit Kalkhydrat angerührt worden und 6 Wochen lang stehen gelassen wurde. Die Verbindungen, welche man mittelst gebrannten Marmors und der pulvrigen Kieselerde darstellt, sind nämlich sämmtlich zu dicht, um sich mit Wasser oder auch mit Kalkhydrat sättigen zu können.

Wird dagegen reiner, edler Opal als feinstes Pulver, mit künstlich dargestelltem kohlensauren Kalk, der bekanntlich ein äusserst zartes Pulver darstellt, im Verhältniss $2.CaO, CO_2 : 1.SiO_3$ innig gemischt, im Kohlenfeuer im Platintiegel so lange geglüht, bis alle Kohlensäure verjagt ist (5—6 Stunden), so erhält man ein sehr lockeres, auffallend von dem ersteren Präparate verschiedenes Pulver, das nach 4 Wochen unter Wasser in verschlossenen Gefässen nicht erhärtet, an der Luft stehend aber Kohlensäure absorbirt, namentlich schnell, wenn es mit Wasser befeuchtet wird.

Mit Kalkbrei angerührt erhärtet das Pulver aber nur langsam.

Drittel-kieselsaurer Kalk. Wird gebrannter Marmor mit der aus Wasserglas gefällten Kieselerde im Aequivalentverhältniss 3 Kalk : 1 Kieselerde im Kohlenfeuer geglüht, so erhält man in 5 Stunden ein schweres, körniges Präparat, welches mit Wasser sich nicht erwärmte, auch in Wasser nach 8 Wochen nicht erhärtete. Sefström, welcher selbst im Gebläsefeuer nicht mehr basischeren als drittel-kieselsauren Kalk, $3.CaO.SiO_3$, hervorgebracht hat, sagt von ihm: „Die Verbindung schmilzt nicht im heftigsten Gebläsefeuer. Wird aber etwas weniger Marmor zum Quarz gemischt, als zur Herstellung von drittel-kieselsaurem Kalk nothwendig ist, so erhält man eine geschmolzene Masse, die, sowie man sie aus dem Kohlentiegel heraus nimmt, in einer Minute aus einander fällt, und 58,77 p.C. Kalk und 41,10 p.C. *Kieselerde enthält.*“ (Journ. für techn. u. ökonom. *Chem. Bd. 10, p. 145.)*

Dasselbe Präparat, aus 3 Aeq. künstlich dargestelltem, kohlensauren Kalk und fein geriebenem edlen Opal (1 Aeq.) dargestellt gab ein äusserst lockeres Pulver, das in Wasser, bei Luftabschluss, nicht erhärtete, an der Luft stehend, Kohlensäure anzieht, besonders schnell im feuchten Zustand. Beide erhärteten nicht, mit Kalkbrei angerührt, in einigen Wochen, wenn die Luft abgehalten wird.

Viertel-kieselsaurer Kalk. Es wurden 4 Aeq. gebrannter Marmor mit 1 Aeq. künstlich dargestellter staubförmiger Kieselerde 5 Stunden lang im Kohlenfeuer im Platintiegel geglüht. Die Masse erhitzte sich noch heftig mit Wasser. Als nun abermals das Gemisch 4 Stunden lang geglüht worden war, erhitzte sich das Pulver ebenfalls noch heftig. Der Verf. schliesst hieraus, dass $\frac{1}{4}$-kieselsaurer Kalk, wenigstens im Kohlenfeuer bei gelinder Weissglühhitze, nicht existirt. Im Essenfeuer ist vielleicht eine Masse herzustellen, die sich nicht mehr mit Wasser erhitzt, ob aber dieselbe in der That dann noch als eine chemische Verbindung zu betrachten sein möchte, dürfte zweifelhaft sein, denn solche verglaste Producte können dafür nicht maassgebend sein. Wird künstlicher kohlensaurer Kalk und Opal angewendet (4 : 1), so erwärmte sich das Product mit Wasser wenig, aber heftig mit Salzsäure.

Das letztere Gemisch zieht natürlich schnell Kohlensäure an, erhärtet auch langsam unter Wasser.

Werden 5 Aeq. Marmor mit 1 Aeq. Kieselerde 8 Stunden geglüht im Kohlenfeuer, so erhält man ein Pulver, welches unter Wasser in 6 Wochen nicht erhärtet. Wendet man dagegen den fein zertheilten kohlensauren Kalk (aus Chlorcalcium gefällt) und reinen pulverisirten Opal an, so erhält man bei den Aequivalentverhältnissen 5 : 1 und 6 : 1 sehr gute wenn auch langsam erhärtende Massen, ebenso, wenn man statt des Opals staubförmig gepulverten Feuerstein anwendet. Es kommt also, wie man sieht, hier hauptsächlich auf den Aggregatzustand an, in welchem sich die Producte befinden, um erhärten zu können. Der dichte gebrannte Marmor eignet sich nicht zu erhärtenden Producten, wogegen der feine, lockere, künstlich dargestellte kohlen-

saure Kalk sehr gute Präparate liefert, wenn man die richtigen Temperaturen getroffen hat.

Die mit Kalkbrei gemischten Präparate, welche erhärten, können nur zu einer Analyse nicht verwendet werden, weil die mechanisch beigemischten Kalktheile nicht zu entfernen sind, da die Schwerlöslichkeit des Kalks in Wasser die Entfernung desselben verhindert, andererseits aber das basische Kalksalz nicht unlöslich, sondern nur schwerlöslich ist, so dass also durch langes Waschen, selbst wenn man die Kohlensäure, welche mit grosser Begierde von den Kalksilicaten angezogen wird, abhalten könnte, wiederum ein weniger basisches Salz erzeugt werden würde.

Der einzige Weg, die erhärtende Verbindung in einem für die Analyse tauglichen Zustand zu erhalten, besteht nun darin, dass man Kalkhydrat mit concentrirten kieselsauren Alkalien behandelt. *Diess ist überhaupt der einzige und sicherste Weg, um zu erfahren, ob eine Basis mit Kieselsäure erhärtende Verbindungen bildet.*

Zweifünftel-kieselsaurer Kalk. Löscht man reinen, kohlensäurefreien gebrannten Marmor in einem kleinen Kölbchen mit Wasser und übergiesst das feste Kalkhydrat mit concentrirter Wasserglaslösung, so erhält man in 24 Stunden das erhärtete Product als eine äusserst schwere Masse am Boden des Gefässes.

Wird der gelöschte Marmor mit $\frac{2}{3}$-kieselsaurer Natronlösung behandelt, so erhält man dasselbe Product in 24 Stunden.

Das Präparat ist indessen gewöhnlich nicht so hart, als dass es nicht mit einem Glasstab wieder zertheilt werden könnte und wird überhaupt im günstigsten Fall nie von der Härte erhalten, die ein gealterter Wassermörtel zeigt, denn mit dem Nagel geht die Verbindung immer zu ritzen. Der Wassermörtel, welcher vollständig den Erhärtungsprocess durchgemacht hat, ist hart wie Granit, und wird diese Härte, die mit der des frisch dargestellten basisch kieselsauren Kalks gar nicht verglichen werden kann, auch durch eine ganz andere Verbindung hervorgebracht, wie später *ausgeführt wird.*

Zur Darstellung für die Analyse muss immer darauf gesehen werden, dass das Product öfter zerkleinert werden kann, und auf Grund dessen schadet es auch Nichts, wenn man den Process durch Zertheilung der Masse unterbricht.

Der Verf. benutzte einen Porcellanmörser, in welchem das Kalkhydrat unter Wasserglas fein gerieben wurde, und stellte denselben in eine luftdicht verschlossene Glocke, in welcher zu grösserer Sicherheit noch kaustische Kalilösung und Kalistücken vertheilt waren. Nach 24 Stunden wurde die Masse zerkleinert und fein zerrieben, auch wieder etwas Wasserglas zugesetzt. Nachdem diese Procedur 8 Tage lang fortgesetzt worden, wurde das Wasserglas schnell abgegossen und die Masse schnell in einen Kolben gespült, der sofort verschlossen wurde und mit nochmals ausgekochtem destillirten Wasser übergossen und stehen gelassen. Das Wasser geht leicht abzugiessen, und so wurde denn durch Zusatz von neuem ausgekochten destillirten Wasser, unter Abhaltung aller Kohlensäure, die Verbindung so lange gewaschen, bis kein Alkali mehr im Waschwasser zu finden war, und hierauf sogleich in einen Porcellantiegel gespült, und das Wasser schnell ablaufen lassen durch Neigung des Gefässes. Man thut wohl, das Präparat mit der Lupe zu untersuchen; denn öfter scheidet sich auch, gleichzeitig mit der Bildung der erhärtenden Verbindung, Kieselerde aus dem Wasserglase aus, und zwar gesteht zuweilen die ganze Flüssigkeit zu einem Magma. In solchen Fällen ist das Präparat nicht zu gebrauchen.

Ist das Wasser aus dem Porcellantiegel abgelaufen, so wurde derselbe gleich über die Berzelius'sche Lampe mit einem Deckel verschlossen, gebracht und schnell getrocknet. Wenn man vorsichtig operirt, so erhält man in einer halben Stunde, ohne viel Stossen durch den entwickelten Wasserdampf zu bemerken, das Präparat ganz trocken durch öfteres Umrühren mit einem Glasstab. Allerdings wird hier die Temperatur weit über 100° gesteigert und Constitutionswasser mit ausgetrieben, allein bei den Schwierigkeiten, das Salz bei 100° ganz auszutrocknen, ist die Methode allen anderen vorzuziehen. Bei 100° nämlich ist das Salz, welches etwas zusammenbackt, äusserst schwierig

und nur sehr langsam zu trocknen, und da es mit der grössten Begierde Kohlensäure anzieht, so ist dazu ein sehr umständliches Verfahren nöthig, welches nur in einem Falle angewendet wurde, um den Wassergehalt bei 100° zu constatiren. Für die Bestimmung des Verhältnisses des Kalks zur Kieselerde ist obige Methode vortrefflich und das Salz enthält keine oder nur einige Milligrammen Kohlensäure.

Zur Kohlensäurebestimmung wurde ein Apparat benutzt, der mit der Säure und Substanz zusammen nicht mehr wie 25 Grm. wog und in einer Abänderung des Fritzsche'schen Apparat bestand. Der Kalk wurde aus dem Filtrat als oxalsaures Salz gefällt und nach dem Glühen immer in schwefelsaures Salz verwandelt.

Mittelst $\frac{2}{3}$-kieselsauren Natrons ist das Salz nur schwer darzustellen. Es erhärtet, wie gesagt, der Aetzkalk zwar in 24 Stunden darin, aber die Kieselsäuremenge, welche von dem alkalischen Salz abgegeben wird, ist zu gering, so dass man zur völligen Verkieselung des Kalks viel grössere Mengen Salz und viel längere Zeit brauchen würde.

Auf 3 Aeq. Basis berechnet ist Wasserglas

$$= 6.SiO_3 + 3.KO.$$

und $\frac{2}{3}$-kieselsaures Natron $= 2.SiO_3 + 3.NaO.$

Das Wasserglas enthält also 3 Mal so viel Kieselsäure.

Da es nun bei der auch mit Wasserglas schon ziemlich umständlichen und schwierigen Bereitung des Präparats darauf ankommt, jedes Kalktheilchen zu verkieseln, so thut man wohl, das Präparat nicht auf dem unsicheren Wege mittelst $\frac{2}{3}$-kieselsauren Natron herzustellen.

Wird das gepulverte Salz geglüht und mit Wasser übergossen, so erhärtet es *nicht* wieder, selbst nicht im Verlauf von 12 Monaten auch nicht unter Kalkmilch, und selbst nicht unter Kalilauge.

Die geglühte Verbindung erhitzt sich heftig mit Wasser, welche Erscheinung also auf ein vollständiges Zerfallen des ursprünglichen Salzes in Aetzkalk und ein weniger basisches Silicat hindeutet. So verhalten sich *Portland-*, *Roman-* und andere *gute Cemente*, welche bei Abschluss der Kohlensäure *der Luft den Erhärtungsprocess* durchgemacht haben. *Das Pulver backt nur* etwas zusammen und nimmt wieder

nahe so viel Wasser auf, als es durch Glühen verloren. So verhalten sich ebenfalls die geglühten erhärteten *Portland-Cemente*. Nur muss die Kohlensäure völlig abgehalten werden.

Die Analysen, des im Porcellantiegel über der Berzelius'schen Lampe schnell getrockneten Salzes, das also 140—190° sicherlich auszuhalten hatte, gaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.
Kieselerde	36,5 p.C.	33,92 p.C.	32,1 p.C.	34,5 p.C.
Kalk	58,78 „	56,76 „	55,6 „	54,6 „
Kohlensäure	0,019 „	0,14 „	1,7 „	0,05 „
Wasser	5,74 „	10,26 „	10,6 „	11,9 „
	100,039 p.C.	100,48 p.C.	100,0 p.C.	101,05 p.C.

Es ergaben sich nun aus den Analysen folgende Verhältnisse:

I. Aequivalentenverhältniss von SiO_3 : CaO = 1 : 2,68.
II. „ „ „ „ = 1 : 2,75.
III. „ „ „ „ = 1 : 2,79.
IV. „ „ „ „ = 1 : 2,56.

Man ersieht, dass das Verhältniss, welches ohne Berechnung des an die geringe Menge Kohlensäure gebundenen Kalks angegeben worden das Aequivalentverhältniss

	Theorie.
1 : 2½ repräsentirt	1 : 2,50

Nun wurde ein fünftes Präparat bei 100° getrocknet und analysirt. Das Verfahren ist sehr umständlich, da das Salz bei dieser Temperatur schwer im trocknen Luftstrom zu trocknen ist, und ein ganzer Röhrenapparat mit Kali und Kalkhydrat gefüllt zur Zuführung absolut kohlensäurefreier Luft angewendet werden muss. Die Analyse ergab:

0,9735 Grm. gaben bei 100° getrocknet 1,210 Grm. geglühten schwefelsauren Kalk = 51,6 p.C. CaO.

1,2796 Grm. verloren 0,0035 Grm. Kohlensäure = 0,027 p.C.

0,945 Grm. gaben 0,1550 Grm. Verlust = 16,4 aq.

1,385 Grm. liessen 0,450 Grm. Kieselerde zurück = 32,49 p.C.

	Gefunden.	Berechnet.
Kieselerde	32,49	$2.SiO_3$ = 33,00
Kalk	51,6	$5.CaO$ = 50,92
Wasser	16,4	5 aq. = 16,08
Kohlensäure	0,02	
	100,51	100,00

d. h. also, die Verbindung enthält bei 100° so viel Aeq. Wasser als Kalkäquivalente vorhanden sind, und ist dieselbe eine Verbindung von $\frac{1}{3}$-*kieselsaurem Kalk* mit $\frac{1}{2}$-*kieselsaurem Kalk*:

$$\begin{aligned} & SiO_3 + 3.CaO + 3 \text{ aq.} \\ + & SiO_3 + 2.CaO + 2 \text{ aq.} \\ = & 2.SiO_3 + 5.CaO + 5 \text{ aq.} \end{aligned}$$

Diess ist also die in allen Wassermörteln wirksame Verbindung.

Sie wird ausserordentlich leicht kohlensauer an der Luft, fast eben so leicht wie Kalkhydrat und durch verdünnte Säuren, selbst Essigsäure, ist sie leicht zersetzbar, durch alkoholische Lösung von salpetersaurem Ammoniak wird sie allmählich ganz in Kieselerde zersetzt.

Ueber die kieselsauren Thonerde- und die Thonerdekalkverbindungen.

a) Kieselsaure Thonerde.

Aus Forchhammer's, Berthier's, Brogniart's und Malaguti's Analysen geht hervor, dass die verschiedensten Thonarten in der Regel der Hauptsache nach die Zusammensetzung $4.SiO_3 + 3.Al_2O_3 + 6$ aq. besitzen, und da 1 Aeq. Kieselerde leicht durch Kali aufgenommen wird, so betrachtet man dieselben gewöhnlich als drittel-kieselsaure Thonerde ($SiO_3 + Al_2O_3 + 2$ aq.).

Ganz verschieden von der Zusammensetzung der gewöhnlichen Thonerten zeigt sich der Medway-Thon, welcher, mit Kreide gebrannt, die Portland-Cemente liefert. Seine Zusammensetzung ist nach Feichtinger:

0,75 Kalk, 14,8 Eisenoxyd, 11,64 Thonerde, 68,45 Kieselerde, 1,9 Kali und 2,10 Natron.

Vergleicht man diese Zusammensetzung mit den anderen bekannten Thonarten, so findet man Folgendes:

	Kieselerde.	Thonerde + Eisenoxyd.
Medway-Thon	68,4 p.C.	26,4 p.C.
		Thonerde.
Thon von *Aue*	44 „	37,5 „
Porcellanthon von *Passau*	45 „	37,7 „
„ „ *Sedlitz*	46 „	37,5 „
„ „ *Morl*	48,8 „	36,8 „

Der Medway-Thon enthält also 22—24 p.C. Kieselerde mehr als die anderen Thonarten und 11 p.C. an Basen (Thonerde + Eisenoxyd) weniger, dagegen 4 p.C. Alkali. — In Folge seines Alkali- und Kieselerdegehaltes schmilzt der Thon in der Glühhitze zu einer porösen Schlacke, während andere Thone nicht schmelzen, sondern nur weich werden.

Wird der Medway-Thon schwach geglüht und alsdann mit Kalkbrei versetzt, so erhärtet derselbe und die Lösung enthält Alkalien gelöst.

Andere Thonarten, die frei von Alkali waren, konnten nach dem Glühen mit Kalkbrei nicht zur Erhärtung gebracht werden, dagegen gab die Porcellanerde von Passau und gebrannter Ziegelthon und Töpferthon nach Fuchs's Versuchen auf nassem Wege ein erhärtetes Product, doch führt auch Fuchs an, dass aus manchem Thon hierbei Kali frei wird.

Nach des Verf. Meinung dürfte wohl überhaupt nur der Alkali- und freie Kieselerdegehalt die Veranlassung sein, dass sich die Thonarten auf nassem Wege mit Kalk erhärten, indem das Alkali etwas von der überschüssigen Kieselerde, die leicht mit Kali fortgenommen werden kann, in den Zustand versetzt, in welchem sie mit Kalk auf nassem Wege sich verbinden kann. Nur muss man nicht wähnen, dass etwa die kieselsaure Thonerde durch den Kalkbrei selbst zersetzt werde. — Vulkanische Gebirgsarten, welche Alkali enthalten, werden durch Kalkbrei ebenfalls leicht in harte Verbindungen verwandelt, z. B. *Klingstein*.

In dem *Trass* und der *Puzzolane* haben wir ebenfalls ein sehr reich mit Alkali beladenes Thonerdesilicat vor uns, welches deshalb sehr gut auf nassem Wege mit Kalk erhärtet, ausserdem Kieselerde, welche durch Zersetzung *kieselsaurer* Verbindungen durch salzsaures Gas entstanden

ist, und in diesem Zustande, wasserhaltig, leicht mit Kalk erhärtet.

Nach Berthier enthält:

	p.C.		p.C.
Ital. *Puzzolane*:	44,5 SiO_3	und *Trass*:	57 SiO_3.
	15,0 Al_2O_3		16 Al_2O_3.
	8,8 CaO		2,6 CaO.
	4,7 MgO		1,0 MgO.
	1,4 KO, 4,1 NaO = 5,5 p.C.		7,0 KO, 1,0 NaO = 8 p.C.
	12 Fe_2O_3 u. s. w.		5 Fe_2O_3 u. s. w.
	9,2 aq.		9,6 aq.

In der Puzzolane sind also 5,5 p.C. Alkali, in dem Trass 8 p.C. enthalten. Ebenso enthält die Santorinerde 8 p.C. Alkali neben 68,3 Kieselerde und 13 p.C. Thonerde. Diese ist also am reichsten an Kieselerde und enthält dieselbe Menge davon wie der Medway-Thon (s. p. 140).

Es erhärten nun aber auch sehr gut die meisten Hochofenschlacken auf nassem Wege, und diese enthalten keine Spur Alkali. Allein der Vorgang ist hier ein anderer. Die Schlacken sind in der Regel $\frac{1}{3}$-kieselsaure Thonerde + $\frac{2}{3}$-kieselsaurer Kalk u. a. in wechselnden Gemischen. Hier braucht also nur das Kalksilicat in dem Zustande zu sein, sich mit Kalk sättigen zu können. In selteneren Fällen stellen die Schlacken kieselsäurereichere Verbindungen dar.

Der geglühte Prehnit ($2CaO, SiO_2 + Al_2O_3SiO_3$) erhärtet auf nassem Wege, nicht weil die kieselsaure Thonerde zersetzt wird, sondern weil das basische Kalksalz ganz einfach Kalk aufsaugt. — Man wird später sehen, dass die Verwandtschaft der Kieselerde zum Kalk auf nassem Wege eine so geringe ist, dass die Kohlensäure selbst die sauren Kalksalze zersetzt, während die Verwandtschaft der Thonerde zur Kieselerde eine bedeutende genannt werden muss, und nicht auf nassem Wege durch Kalk überwunden werden kann. In der Glühhitze ändern sich die Verhältnisse. Die kieselsaure Thonerde wird durch Glühen mit Kalk zerlegt, aber nicht, weil die Kalkerde etwa eine grössere Verwandtschaft zur Kieselerde hat, als die Thonerde, sondern weil die Thonerde in der Glühhitze eine grössere Verwandtschaft zum Kalk besitzt und sich mit demselben zu

thonsauren Kalk vereinigt (s. unten). Man wird bei den Thonerde-Kalk-Verbindungen aus einander gesetzt finden, dass die thonsauren Kalkverbindungen, selbst $4.CaO + 1.Al_2O_3$, leicht herzustellen sind, während z. B. $4.CaO + 1.SiO_3$ zu bilden auch nach längerer Zeit nicht gelingt.

Auf nassem Wege besitzt dagegen die Thonerde zur Kalkerde keine grosse Verwandtschaft, und können die so dargestellten Verbindungen, mit Wasser befeuchtet, durch Kohlensäure allmählich zersetzt werden.

Frischschlacken erhärten auf nassem Wege nicht, weil sie zu arm an Kieselerde sind und wenig oder gar keinen Kalk enthalten.

Auf nassem Wege erhält man ein saures Thonerdesilicat, wenn Alaunauflösung durch Wasserglas gefällt wird.

Man erhält einen starken, weissen Niederschlag, der leicht auszuwaschen ist und vollkommen frei von Kali wird. Bei 100° getrocknet ergab die Analyse mittelst Schwefelsäure:

0,798 Grm. gaben nach dem Glühen 0,570 Grm. Kieselerde, und aus der filtrirten Flüssigkeit fällte Ammoniak 0,1296 Grm. Thonerde.

0,7126 Grm. verloren beim Glühen 0,0905 Wasser.

Hieraus entspringt die Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
$5.SiO_3$	= 70,35	71,41
Al_2O_3	= 15,93	16,24
5 aq.	= 13,72	12,7
	100,00	100,35

Man ersieht, dass 1 Aeq. Kieselsäure fehlt, um saure, kieselsaure Thonerde zu bilden. Man kann das Salz ansehen als eine Verbindung von neutraler kieselsaurer Thonerde mit Kieselerde oder als

$$6.SiO_3, Al_2O_3 + 3.SiO_3, Al_2O_3 + 9 \text{ aq.} + SiO_3, HO,$$

d. h. als eine Verbindung von neutraler und saurer kieselsaurer Thonerde mit Kieselerdehydrat. Berechnet man die 8 p.C. Alkali, welche die Santorinerde enthält, an Kieselerde gebunden, so bleibt dieselbe Verbindung $5.SiO_3 + Al_2O_3$ *übrig*. Würde man nun Thonerde an Kieselerde gebunden

berechnen, so würde die Santorinerde: $6.SiO_3, Al_2O_3$, d. h. saure kieselsaure Thonerde sein.

Die Zusammensetzung erschien dem Verf. so eigenthümlich, dass er ein von Neuem dargestelltes Präparat auf Kieselerde und Wasser analysirte. Es wurde dieselbe Zusammensetzung gefunden.

Wird dieses Salz, geglüht und mit Kalkbrei angerührt, 8 Wochen lang stehen gelassen, so erhält man kein erhärtetes Product.

Behandelt man die nicht geglühte Verbindung mit Kalkbrei, so entsteht nach 8 Wochen ebenfalls kein festes Product.

Die schwach und die heftig geglühte Verbindung verhielt sich in 8 Wochen ganz ebenso gegen Kalk. Zu allen Versuchen wurde ganz reiner gebrannter und gelöschter Marmor angewendet, was hier ausdrücklich angeführt wird, weil die Angaben Anderer, z. B. Kuhlmann's, wie weiter unten gezeigt, nur auf unreinen Kalk Bezug haben können. Man ersieht aus den letzten Versuchen, dass die Verwandtschaft der Thonerde zur Kieselerde selbst in dem sauren Salz grösser ist als die der Kieselerde zum Kalk.

Um zu sehen, ob die Thonerde auf nassem Wege mit Kieselerde eine erhärtende Verbindung eingeht, welche für die vorliegende Untersuchung von grossem Werth gewesen wäre, wurde dieselbe mit Wasserglas behandelt, wie die Kalkerde.

Es wurde 1) *frisch gefällte* Thonerde feucht, 2) die an der Luft *getrocknete* Thonerde, 3) die frisch gefällte Thonerde an der Luft *bei* 100° *getrocknet* und 4) an der Luft getrocknete Thonerde *geglüht* in concentrirtes Wasserglas gelegt und in verschlossenen Gefässen 2 Monate lang stehen gelassen. Das Resultat war völlig negativ. Die Thonerde wurde nicht im Mindesten durch das Wasserglas verändert.

Frisch gefälltes Thonerdehydrat, mit $\frac{2}{3}$-kieselsaurem Natron übergossen, wird ebensowenig in 2 Monaten verändert, wie die geglühte Thonerde.

Versetzt man eine Alaunauflösung mit $\frac{2}{3}$-kieselsaurem Natron, so erhält man gar keinen Niederschlag. — Beim Stehen des Thonerdehydrats unter $\frac{2}{3}$-kieselsaurem Natron wird wahrscheinlich auch etwas Thonerde gelöst.

Wird die Verbindung $5.SiO_3 + Al_2O_3$ nach dem Glühen mit 4 Aeq. gebranntem kohlensäurefreien Marmor innig gemischt, als feinstes Staubmehl und im Platintiegel im Kohlenfeuer 6 Stunden lang geglüht, so erhält man eine zusammengesinterte weisse Masse, die der Idee nach

$$= SiO_3, Al_2O_3 + 4(CaO, SiO_3),$$

d. h. eine zeolithartige Verbindung werden sollte. Wurde dieselbe mit Wasser übergossen, so erhärtete dieselbe nicht, wie erwartet, nach 6 Wochen.

Als diese künstliche Zeolithverbindung mit Kalkbrei behandelt wurde, entstand nach 4 Wochen kein erhärtetes Product.

Wird eine gesättigte Auflösung von Thonerde in Kali mit Wasserglas vermischt, so entsteht sogleich keine Fällung, aber in einigen Minuten bemerkt man eine ganz durchsichtige Gallerte, die bald zusammenbackt und theils am Boden des Gefässes, theils als Decke der Flüssigkeit sich ablagert, die nach Berzelius:

$$3.KO, SiO_3 + 3.Al_2O_3, SiO_3$$

zusammengesetzt ist.

Als diese leucitartige Verbindung mit Kalkbrei 4 Wochen in Berührung gestanden, war dieselbe nicht erhärtet. Die Kalkerde konnte also nicht einmal das basische Kalisalz in der Doppelverbindung zersetzen.

Chiastolith von Lancaster, *Allophan* von Gersbach und *Kollyrit* von Weissenfels gaben weder geglüht noch ungeglüht, in feines Pulver verwandelt, mit Kalkbrei in 4 Wochen ein hartes Product.

Der Verf. glaubt durch die angeführten Versuche seine obige Meinung, dass beim Erhärten der Thonarten auf nassem Wege dem freiem Kieselerde- und Alkaligehalt die Wirkung zuzuschreiben ist, wenn der letzte auch nur gering ist, überzeugend motivirt zu haben.

b) Thonerde-Kalk.

Sefström hat die Verbindungen $3.CaO, Al_2O_3$ — $3.CaO, 2.Al_2O_3$ — und CaO, Al_2O_3 als glasartige Massen im *Essenfeuer* dargestellt. So werthvoll auch Sefström's *Versuche sind*, so sind dieselben doch für die vorliegende

Untersuchung nicht maassgebend, weil so enorme Hitzegrade wie sie der schwedische Chemiker im Gebläsefeuer anwendete, bei der Mörtelbereitung nicht angewendet werden und auch nicht angewendet werden dürfen, da man alle Mörtel durch zu grosse Hitze in einen Zustand versetzt, in welchem sie nicht mehr unter Wasser erhärten.

Der Verf. stellte zunächst aus einer gesättigten Auflösung von Thonerde in Kali durch Chlorcalciumzusatz den von Unverdorben dargestellten Thonerdekalk dar. Die Verbindung, welche 1 Aeq. Thonerde + 1 Aeq. Kalk enthält, wurde nun 1) *feucht*, 2) *trocken*, 3) *geglüht* mit Wasserglas 4 Wochen lang behandelt, ohne dass dieselbe sich veränderte. Das Geglühte backte etwas zusammen, war aber mit Holz schon leicht zertheilbar. — Die Thonerde verhindert also durch ihre Verwandtschaft zum Kalk (bei 1 Aeq.: 1 Aeq.), die mit so grosser Leichtigkeit sich mit freiem Kalk und Wasserglas sich bildende steinharte kieselsaure Kalkverbindung.

Der Thonerde-Kalk trocknet an der Luft zu einer weissen, leicht zerreiblichen, leichten Masse ein, die nach dem Zerreiben ein sehr lockeres, zartes Pulver darstellt. — Die Kohlensäure der Luft wirkt im getrockneten Zustande, noch mehr, wenn der Niederschlag befeuchtet wird, zersetzend auf die Verbindung und zersetzt dieselbe allmählich völlig.

Auf diese beiden Eigenschaften wird hier besonders aufmerksam gemacht, da dieselben für die Theorie des Mörtels von Werth sind.

Die Verbindung ist in Wasser nicht unlöslich, denn schon beim längeren Auswaschen bemerkt man ein starkes Schwinden des Niederschlags auf dem Filtrum.

Wird saurer, kieselsaurer Kalk ($2.SiO_3 + CaO + 2$ aq.) entwässert und mit 3 — 4 Aeq. wasserfreier staubförmiger Thonerde geglüht, so erhält man im Kohlenfeuer eine zusammengesinterte Masse, aus welcher Rohrzuckerlösung, die man damit digeriren lässt, gallertartige Thonerde abscheidet, die sich bei dem Erkalten auf dem unlöslichen *Rückstand in Menge ablagert.*

Die Rohrzuckerlösung zersetzt nämlich jedes höherbasische Thonerde-Kalksalz, indem sie mit Begierde den Kalk an sich reisst und die verbunden gewesene Thonerde als Hydrat abscheidet. Man kann dasselbe durch verdünnte Kalilösung aufnehmen lassen, aber auf diese Weise nicht quantitativ annähernd bestimmen. Am Besten geschieht die Digestion einige Stunden lang im Wasserbad. Das neutrale wasserhaltige Aluminat (Al_2O_3, CaO) wird nicht durch Digestion mit Rohrzucker zersetzt. Das geglühte Pulver von Al_2O_3, CaO wird durch Zuckerlösung aber langsam zersetzt.

Dieser Versuch, bei welchem nun nicht einmal die heftige Weissglühhitze, bei welcher die Masse verglast, angewendet wurde, beweist zur Evidenz, dass die Verwandtschaft der Thonerde zum Kalk grösser ist, als die der Kieselerde, dass also die Bildung des thonsauren Kalks die Ursache der leichten Zersetzbarkeit der Thone in der Glühhitze durch Kalk ist, und dass also die Formeln geschmolzener Producte, die viel Kalkerde enthalten, in welchen man immer die Thonerde als Basis berechnet hat, jedenfalls nicht zutreffend sind, insofern vielmehr die Thonerde sich als Säure mit Kalk verbindet und Kieselsäure austreibt.

Wenn Berthier z. B. eine geschmolzene Masse aus 41,0 p.C. Kieselerde, 36,8 p.C. Kalkerde und 22 p.C. Thonerde darstellt und daraus die Formel (die auch für manche Granaten passt): $3.CaO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3$ — — — — — berechnet, so ist dieselbe jedenfalls weniger wahrscheinlich als nach des Verf. Meinung:

$$2.CaO, 2.SiO_3 + Al_2O_3, CaO.$$

Aus den geschmolzenen, verglasten Producten kann man mit Rohrzuckerlösung, die als Säure mit Kalk verbunden gewesene Thonerde durch Digestion nicht mehr abscheiden. Wenigstens ist es dem Verf. bei mehreren Hochofenschlacken, die eine ähnliche Zusammensetzung besitzen, in mehreren Stunden nicht gelungen.

Als der Prehnit nach dem Glühen längere Zeit mit Zuckerlösung behandelt wurde, resultirten keine Thonerdeflocken. Die Formel des Prehnits:

$$2.CaO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3$$

nach dem Glühen dürfte nach des Verf. Meinung in

$$CaO, 2.SiO_3 + Al_2O_3, CaO$$

verwandelt werden müssen, obgleich sich durch Rohrzucker die Verbindung Al_2O_3, CaO nicht zersetzen lässst. Diese Formel kann aber auch noch nicht als der wahre Ausdruck der Zusammensetzung des Prehnits gelten, denn $2.SiO_3, CaO$ erhärtet nicht, wie gezeigt worden, weder im wasserhaltigen, noch im wasserfreien Zustande. Demnach müsste die Formel in folgende übertragen werden:

$$SiO_3, CaO + Al_2O_3, CaO + SiO_3,$$

d. h. es müsste einfach kieselsaurer Kalk neben abgeschiedener Kieselerde vorhanden sein, und der einfach-kieselsaure Kalk sich mit Kalk sättigen.

So viel ist aber wohl ersichtlich, dass wenn sich die thonsaure Kalkverbindung schon in niederen Hitzegraden, im Kohlenfeuer, in den zusammengesinterten Massen bildet und durch Zuckerlösung nachgewiesen werden kann, man das Vorhandensein derselben in geschmolzenen Verbindungen noch viel eher erwarten kann.

Mit welcher Leichtigkeit sich die Aluminate des Kalks herstellen lassen, welche $1\frac{1}{2}$ Aeq. Kalk, 2 Aeq. und 4 Aeq. Kalk auf 1 Aeq. Thonerde enthalten, wird aus dem Folgenden ersichtlich werden.

1) $2.Al_2O_3 + 3.CaO.$

2 Aeq. Thonerde und 3 Aeq. kohlensäurefreien gebrannten Marmors (ganz rein) wurden im Platintiegel im Kohlenfeuer $2\frac{3}{4}$ Stunden lang geglüht. Die Masse war zuvor aufs Innigste als feines Staubmehl gemischt worden. — Nach dem Glühen erhitzte sich die Masse, mit Wasser befeuchtet, nicht mehr, wurde aber an feuchter Luft liegend bald kohlensauer, wie denn überhaupt die Verwandtschaft des Kalks zur Kohlensäure eine ganz ausserordentlich beträchtliche genannt werden muss.

Unter Wasserglas erhärtet diese Mischung in 24 Stunden zu einer harten Verbindung in Folge der Vereinigung von 1 Aeq. Kalk mit der Kieselerde, denn es ist gezeigt worden, dass die Verbindung $(1.Al_2O_3 + 1.CaO)$ unter Wasserglas *nicht* erhärtet. Der Thonerde-Kalk $(Al_2O_3 + CaO)$

bildet also blos den Körper in dieser erhärteten Verbindung Die harte Verbindung erzeugt sich hier, nicht *weil* Thonerde darin vorhanden ist, sondern *obgleich* dieselbe eingemengt ist.

2) $Al_2O_3 + 2.CaO.$

1 Aeq. Thonerde mit 2 Aeq. kohlensäurefreiem gebrannten Marmor zu staubförmigem Pulver zusammengerieben und im Platintiegel $3\frac{3}{4}$ Stunden im Kohlenfeuer geglüht, gab eine zusammengesinterte, pulverförmige Masse, die aber nicht so leicht über einander zerrann, wie die kieselsauren Präparate, sondern etwas mehr zusammenbackte und am Glase festhing, wie auch die vorige Verbindung ($2.Al_2O_3 + 3.CaO$). — Die Masse mit Wasser befeuchtet erhitzte sich nicht, erhärtete aber unter Wasserglas in 24 Stunden zu einer harten Masse in Folge des überschüssigen Kalks.

3) $Al_2O_3 + 4.CaO.$

1 Aeq. Thonerde + 4 Aeq. kohlensäurefreiem gebrannten Marmor wurden $3\frac{1}{4}$ Stunden lang ganz wie oben geglüht. Mit Wasser befeuchtet erhitzte sich dieselbe nicht im Mindesten. Stellt ein feinkörniges, sehr leicht bewegliches Pulver dar, welches mehr wie die beiden ersten zusammenbackte, befeuchtet wie auch 2) schnell Kohlensäure anzog und bald unter Wasserglas erhärtete.

Man ersieht aus dem Vergleich mit der Darstellung von $SiO_3 + 4.CaO$, welche in $6\frac{1}{2}$ Stunden aus Marmor und Kieselerde nicht dargestellt werden konnte, indem das Product heftig mit Wasser sich erhitzte, dass die Verwandtschaft der Thonerde zum Kalk in der Glühhitze eine grössere sein muss, als die der Kieselerde.

4 Aeq. Kalk können also noch leicht durch 1 Aeq. Thonerde todtgebrannt werden (d. h. Kalk von circa 31 p.C. Thonerdegehalt wird todtgebrannt).

Wenn also Thon in einem Kalk vorhanden ist, so ist es vorzugsweise die Bildung des thonsauren Kalks, welcher *sich dann als Folge dieser Bildung* die des kieselsauren Kalks *zugesellt*, welche das Todtbrennen des Kalks veranlasst, und

nicht der *kieselsaure Kalk*, wie man bisher annahm, denn die Erzeugung des thonsauren Kalks ist die *Ursache* der Zersetzung des Thons, und die Bildung des kieselsauren Kalks die *Folge* davon.

Künstlich gefällter kohlensaurer Kalk wurde ferner mit Thonerde in verschiedenen Verhältnissen im Kohlenfeuer so lange geglüht, bis die Kohlensäure im Präparat verschwunden war. Die Präparate

$3.CaO, 2.Al_2O_3$ — $2.CaO, Al_2O_3$ — $3.CaO, Al_2O_3$

und $4.CaO, Al_2O_3$

erhärteten, unter Wasser nicht, auch nicht nach 6 Monate langem Stehen darunter, bei Abschluss der Kohlensäure der Luft.

Diese Präparate hatten sich nach 6 Wochen mit Wasser gesättigt, und zwar ganz proportional dem Kalkgehalt, so dass

$Al_2O_3, 2.CaO$ sehr nahe 2 aq.
$Al_2O_3, 3.CaO$ sehr nahe 3 aq.
und $Al_2O_3, 4.CaO$, sehr nahe 4 aq.

aufgenommen hatten.

Bei 100° in kohlensäurefreier Luft getrocknet enthielt:

	p.C.			Gefunden. p.C.	Berechnet.
$Al_2O_3, 2.CaO$, 2 aq.:	0,68	Kohlens.	und	13,14 aq.	14,2 aq.
$Al_2O_3, 3.CaO$, 3 aq.:	0,40	„	„	14,9 aq.	16,19 aq.
$Al_2O_3, 4.CaO$, 4 aq.:	1,17	„	„	17,18 aq.	17,8 aq.

d. h. die basischeren Verbindungen verhalten sich wie das Salz Al_2O_3, CaO, vermischt mit beziehlich 1, 2, 3 Aeq. freiem Kalk, nur das die Wasseraufnahme viel längere Zeit dauert, als wenn freier Kalk vorhanden gewesen wäre.

Wird das Wasser über der Berzelius'schen Lampe aus den basischen gewässerten Verbindungen ausgetrieben, so zerfallen dieselben in die neutrale Verbindung Al_2O_3, CaO und in freien Kalk, wie daraus zu erkennen ist, dass dieselben sich mit Wasser stark erhitzen.

Gegen die Kohlensäure der Luft verhalten sich die basischen Aluminate ebenfalls wie Gemische von dem neutralen Salz: Al_2O, CaO, aq. und freiem Kalkhydrat.

Aus diesem Verhalten ergiebt sich, dass es für einen *Mörtel ganz gleichgültig ist*, ob derselbe

$Al_2O_3, CaO + 1$ Aeq. freien Kalk oder $Al_2O_3, 2.CaO$, oder $Al_2O_3, 2.CaO + 1$ Aeq. freien Kalk oder $Al_2O_3, 3.CaO$, oder $Al_2O_3, CaO, 2.CaO + 1.CaO$ oder $Al_2O_3, 4.CaO$ enthält, da hinsichtlich der Kohlensäure und Wassermenge die diese verschiedenen Verbindungen aufnehmen, kein Unterschied obwaltet. Nur in der Zeit der Aufnahme macht sich eine Differenz bemerkbar.

c) Saurer kieselsaurer Kalk und Thonerde.

1 Aeq. ($2.SiO_3 + CaO$) wurde wasserfrei mit 5 Aeq. Thonerde zusammengerieben im Platintiegel in Kohlen geglüht. Als die geglühte Masse hierauf im Wasserbad einige Stunden lang mit einer Rohrzuckerlösung digerirt wurde, bildete sich kein Absatz von Thonerdehydrat auf dem Rückstande. Aber nachdem die Digestion längere Zeit fortgesetzt wurde, erhielt der Verf. Flocken von Thonerde, die sich bei Zusatz von Essigsäure lösten. Die Thonerde hatte sich also des Kalks aus dem kieselsauren Kalke bemächtigt, und es musste sich theilweise ein basisches Kalk-Aluminat gebildet haben.

Man wird in dem Abschnitte über das kieselsaure Eisenoxyd und die eisensauren (Fe_2O_3) Kalke ähnlichen Verhältnissen begegnen.

Nachdem oben gezeigt worden, dass das leichteste und sicherste Mittel zur Erzeugung einer erhärtenden Verbindung aus einer Basis, welche dazu überhaupt fähig, die im Wasserglas in Kali gelöste Kieselsäure weder die Thonerde, noch den Thonerde-Kalk ($1.Al_2O_3 + 1.CaO$) zur Erhärtung bringen kann, während dagegen schon die Verbindung $2.Al_2O_3 + 3.CaO$, in Wasserglas erhärtet, weil aus derselben 1 Aeq. Kalk in Berührung mit Wasser und in Kali gelöster Kieselerde mit Kieselerde sich vereinigt und erhärtet, *müssen* hier noch einige Versuche erwähnt werden, die der *Verf. in Folge* einer Behauptung von Kuhlmann *angestellt hat.*

Schon Scheele sagt: Alaunerdehydrat nimmt aus Kalkwasser allen Kalk auf und bildet damit eine unlösliche Verbindung, und Kuhlmann behauptet: der Kalk *erhärtet* in einer Auflösung von *Thonerde-Kali* oder *Natron*.

Dass die Verbindung auf nassem Wege nicht, wie Scheele angiebt, unlöslich, sondern nur schwerlöslich ist, wurde oben angezeigt.

Es liegt sehr nahe, dass Kuhlmann's Beobachtung, wenn dieselbe gegründet war, von dem grössten Werth für die Theorie des hydraulischen Mörtels gewesen wäre, wie aus den bisher gegebenen Auseinandersetzungen wohl ersichtlich ist.

Nun hat aber schon Fuchs angegeben, dass ihm die Darstellung einer erhärtenden Verbindung von Thonerde und Kalk nicht gelungen sei, während A. Winkler, um die Widersprüche noch zu vermehren angiebt, er habe aus Gemischen von

1) 11 Aeq. Kalk + 1 Aeq. Kali + 4 Aeq. Thonerde,
2) 8 „ „ + 4 „ „ + 4 „ „
3) 8 „ „ + 1 „ „ + 4 „ Eisenoxyd,

durch 3stündiges Weissglühen Cemente dargestellt. Er setzt aber gleich hinzu: „Die erhaltenen Massen wurden an der Luft mürbe oder zerfielen, und die damit angestellten Versuche (welche??) bewiesen, dass die Kieselerde durch Thonerde und Eisenoxyd vertreten werden kann.“ Zur Vermehrung der Widersprüche sagt Winkler weiter: „Die Thonerde vermindert hierbei den Grad des Erhärtens nicht, macht aber das Cement weniger geeignet, den Einwirkungen der Kohlensäure zu widerstehen und das Eisenoxyd bewirkt sowohl geringeres Erhärten, als geringere Beständigkeit (dies. Journ. **67**, 444).

Der Verf. hat gezeigt, dass die Verbindung $Al_2O_3 + CaO$ in Wasserglas nicht erhärtet, wohl aber die folgende schon $2.Al_2O_3 + 3.CaO$, weil dieselbe überschüssigen Kalk enthält. Dieselbe wurde hart, denn die Beimischung eines leichten porösen Körpers zur erhärtenden Verbindung kann bis zu einer gewissen Menge erfolgen, ohne dass das Product leidet, und es *dient ein* solcher poröser Körper vortrefflich *zur Vertheilung der* erhärtenden Substanz, ohne dass der-

selbe am Erhärtungsprocess den geringsten Antheil nimmt und nur als Körper darin enthalten ist.

Winkler's Gemische von 11 und 8 Aeq. Kalk auf 4 Aeq. Thonerde konnten unter Wasser, weil sie viel überschüssigen Kalk enthalten, in so weit erhärten, wie ein Luftmörtel diess ja auch thut, und gaben die Verbindungen $2.Al_2O_3 + 3.CaO$, ferner $Al_2O_3, 2.CaO$ und $Al_2O_3, 4.CaO$, mit Wasser befeuchtet an der Luft stehend, weil die Kohlensäure, wie angeführt, alle diese Verbindungen und auch die Verbindung (1 Aeq. Al_2O_3 + 1 Aeq. Kalk) zersetzt, einen ganz guten Luftmörtel, der aber nicht im Entferntesten mit dem harten Erhärtungsproduct des hydraulischen Mörtels verglichen werden kann, sondern mit den Nägeln schon zertheilt werden konnte.

Als alle diese Verbindungen unter Wasser in verschlossenen Gefässen 4 Wochen lang gestanden hatten, und zum Vergleich gebrannter Marmor ebenso angestellt wurde, wurden durchaus keine Producte erhalten, welche sich anders wie der gebrannte Marmor verhielten.

Es wurde nun, um Kuhlmann's Angaben zu verificiren, sowohl der gelöschte gebrannte Marmor, als der ungelöschte in *reines* Thonerde-Kali (völlig gesättigt und kieselerdefrei) 8 Wochen lang angestellt, ebenso gebrannter Arragonit und Kalkspath, und nach dieser Zeit mit einem Glasstab ganz leicht zertheilbar gefunden.

Es wurden nun weiter 6 verschiedene unreine Kalksteinproben, sowohl gelöscht als ungelöscht, ebenfalls 8 Wochen so behandelt, ohne dass ein erhärtendes Product resultirt hätte. Ebensowenig gab der durch Glühen des frisch gefällten reinen kohlensauren Kalks dargestellte Kalk weder gelöscht noch ungelöscht in der Lösung von Thonerde-Kali eine Erhärtung in derselben Zeit. Nun wurden, da die Lösung concentrirt angewendet worden, dieselben Kalke, in Thonerdekali, mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt gebracht, ohne dass eine auch noch so geringe Erhärtung zu bemerken war nach 8 Wochen.

Kuhlmann's Lösung muss also wohl Kieselerde in
löst enthalten haben. Diess ist wenigstens die
gliche Erklärung für seine Angabe.

Ueber kieselsaure Eisenoxyde und Eisenoxyd-Kalk.

a) Kieselsaures Eisenoxyd.

Tropft man Eisenchlorid in eine Wasserglaslösung, so fällt ein gelatinöser rothbrauner Niederschlag und die Flüssigkeit ist farblos. In einigen Minuten schon tritt eine merkwürdige Veränderung ein. Die Flüssigkeit wird nämlich wieder tiefrothbraun, und ein Theil des Niederschlags verschwindet, der grössere Theil desselben bleibt indessen, ist aber ganz von weisser ausgeschiedener Kieselerde milchig geworden und bildet so ein Gemenge von kieselsaurem Eisenoxyd mit Kieselerde, welches stark zusammenbackt, am Glase knirscht und einen Eisenbaum darstellt, welcher krystallinisch geworden ist.

Mit Kalkhydrat zusammengerieben, entstand auch nach 6 Wochen langem Stehen keine Erhärtung der Masse.

Wird die über dem Niederschlag wieder gebildete rothbraune Flüssigkeit mit einer neuen Portion Wasserglas versetzt, so entsteht wieder ein gelatinöser Niederschlag, der in sehr kurzer Zeit wieder krystallinisch wurde und einen Eisenbaum bildete.

Fügt man tropfenweise völlig neutrales Eisenchlorid in eine Lösung von $\frac{2}{3}$-kieselsaurem Natron, so fällt zuerst ein Niederschlag, der aber, sowie nach und nach mehr Eisenchlorid hinzugetropft wird, sich wieder löst und eine tiefbraune Flüssigkeit giebt. — Wird diese braune Lösung nun wieder in einen Ueberschuss von $\frac{2}{3}$-kieselsaurer Natronlösung getropft, so entsteht wieder ein Niederschlag, der sich beim Schütteln der Flüssigkeit löst. — Letztere Flüssigkeit, in neues $\frac{2}{3}$-kieselsaures Natron getropft, giebt wieder einen Niederschlag, der, sowie mehr Eisenchlorid hinzugefügt wird, sich auflöst. Die Flüssigkeit trübt sich nicht beim Kochen.

Versetzt man dieselbe aber nun mit Wasserglas, so fällt eine rothbraune Gallerte, die bald das ganze Flüssigkeitsquantum erfüllt, die in sehr kurzer Zeit (oft in einigen Minuten), hart wird und die Form des gallertartigen Niederschlags *beibehält* und mit den Fingern in Stücke *zerbrochen werden kann.*

Dieser Eisenbaum knirscht zwischen den Zähnen wie Sand und erhärtete in 8 Tagen mit Kalkbrei nicht.

Geglühtes Eisenoxyd und frisch gefälltes Eisenoxyd, mit Wasserglas übergossen und 2 Monate damit verschlossen stehen gelassen, gaben keine erhärteten Producte. Es blieben beide Eisenoxyde unverändert und hatten keine Kieselerde angezogen.

Die leichte Zersetzbarkeit des kieselsauren Eisenoxyds, welche oben angegeben, findet man auch beim Medway-Thon. Schafhäutl sagt darüber: „Wird dieser blaue Thon herausgestochen und einige Zeit der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt, so vierliert er nach und nach seine blaue Farbe und nimmt einen lichtbraunen Ton an. Pasley fand, dass der Thon dann den grössten Theil seiner Brauchbarkeit für Cemente verloren und nannte ihn abgestorben." (Dingler's Journ. **122**, Heft 3).

Venn also das Eisenoxyd sich von der Kieselerde getrennt hat, so hat der Thon seine Haupteigenschaft verloren. Da Eisenoxyd den Hauptbestandtheil als Base bildet (14,8 p.C.), während nur 11,64 p.C. Thonerde darin enthalten ist, so ist diese Eigenthümlichkeit wohl erklärlich, wenn auch die absolute Unbrauchbarkeit des Materials für die Cementbildung wohl nicht constatirt ist.

Die kieselsauren Eisenbäume geben nach dem Glühen mit Kalk erhärtete Producte, und ist der Gehalt von kieselsaurem Eisen in den Thon- und Mergelarten wegen der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung durch Kalk in der Glühhitze von unschätzbarem Werth für die Wassermörtelbereitung. (Vergl. unten beim Eisenoxyd-Kalk.)

b) Eisenoxyd-Kalk.

Wird Eisenoxyd mit Kalkbrei gemischt, so findet keine Verbindung beider statt. Streicht man das Gemisch von überschüssigem Eisenoxydhydrat auf einen Ziegelstein und lässt dasselbe an der Luft stehen, so bleibt das Eisenoxyd, nach dem Erhärten des Kalks zertheilt als Körper, wie der [illegible] darin vertheilt.

Wird 1 Aeq. Eisenoxyd mit 1 Aeq. gebranntem Marmor [illegible]nfeuer 2 Stunden lang geglüht, so erhält man eine

zusammengesinterte pulvrige Masse, die sich mit Wasser nur wenig erhitzte und bald, an der Luft stehend und befeuchtet, in kohlensauren Kalk und Eisenoxyd zerfiel.

Wird dieselbe Mischung mit 1 Aeq. Kali geglüht und mit Wasser behandelt, so zerfällt die Masse ebenfalls schnell in Eisenoxyd und kohlensaure Salze.

Diese Verbindung ist also von geringer Beständigkeit im Wasser.

Glüht man 1 Aeq. Eisenoxyd mit 2 Aeq. reinem Kalk, nachdem man die Masse zuvor mit Wasser befeuchtet hat, 1½ Stunde im Kohlenfeuer, so erhält man eine pulvrige, chocoladenfarbene Masse, die sich ebenfalls, mit Wasser befeuchtet, nur wenig erwärmt, und an der Luft, mit Wasser benetzt stehend, in kohlensauren Kalk und Eisenoxyd zerfällt.

Sowohl das Fe_2O_3, CaO als $Fe_2O_3, 2.CaO$ erhärten in einiger Zeit unter Wasserglas, ohne aber im Mindesten die Härte des reinen kieselsauren Kalks anzunehmen.

Wurde das $Fe_2O_3, 2.CaO$ erhärtet, mit einem hölzernen Stahlfederschaft gedrückt, so zersprang es, hatte also entschieden viel weniger Festigkeit, als wenn der Kalk allein genommen worden wäre. Das Product aus Fe_2O_3, CaO war noch leichter zu zertheilen.

Die Bildung von Eisenoxyd-Kalk in der Glühhitze nun ist es, welche ähnlich wie die des Thonerde-Kalks die Thonzersetzung einleitet, die Zersetzung des kieselsauren Eisens in den Mergelarten und im Medway-Thon durch Kalk veranlasst und die Bildung von kieselsaurem Kalk zur Folge hat.

Hat sich, wie Schafhäutl und Pasley angegeben, das Eisenoxyd aus der kieselsauren Verbindung durch Stehen des Thons von Medway an der Luft abgeschieden, so ist der Thon für die Mörtelbereitung verdorben.

Nach des Verf. Meinung müsste indessen durch ein anderes Mischungsverhältniss mit Kreide und anders geleitetes Glühen ein Mörtel, wenn auch von geringerer Güte, wohl noch daraus herzustellen sein.

c) *Kieselsaures Eisenoxydul.*

Eisenvitriol, mit Wasserglas versetzt, giebt einen gelatinösen weissgrünlichen Niederschlag, der in der Flüssigkeit dunkelgrünblau wird und eine eigenthümliche Härte annimmt, ohne aber bindende Eigenschaften zu besitzen. Aus diesem Salz scheidet sich eine Menge weisser Kieselerde freiwillig ab. — Wird Eisenvitriollösung mit einem gleichen Volumen Salmiak versetzt und alsdann Wasserglas zugefügt, so entsteht ein grünlicher Niederschlag, der ebenfalls hart wird und einen Eisenbaum bildet. Auch dieser Niederschlag besitzt keine kittenden Eigenschaften, eben so wenig mein Magnesiabaum. — Diese Niederschläge werden erst blaugrün an der Luft, dann *rothbraun* und blau, und nehmen beim Glühen verschiedene Farben an: ein Gemisch von *weiss*, *grün* und *blau*, mit wenig *braun*. Ueberwiegend ist das *Blau* darin vertreten.

Krystalle von Eisenvitriol, in Wasser gelegt, erzeugen langsam dunkelblaugrüne, baumartige Auswüchse, aus welchen sich bald milchige Kieselerde abscheidet.

Im Prehnit von Kilpatrick ist übrigens auch Eisenoxydul enthalten, nicht Oxyd. Dieses Mineral besitzt eine schöne *meergrüne* Farbe, in Folge des Gehalts von Eisenoxydul, welche Farbe beim Glühen in schönes *Weiss* übergeht, wogegen die ganze Oberfläche mit braunen Pünktchen von gebildetem Eisenoxyd bedeckt erscheint, die unter der Lupe besonders deutlich als Oxyd erkennbar sind.

Ebenso enthält der bläulichweisse Medway-Thon nicht Eisenoxyd, sondern Oxydul an Kieselerde gebunden, und durch Zersetzung des kieselsauren Oxyduls und Zerfallen in Oxyd und Kieselerde verliert er seine Eigenschaften. — Feichtinger giebt in seiner Analyse des Medway-Thons nur 14 p.C. Eisenoxyd an, was aber jedenfalls als Oxydul zu berechnen gewesen wäre.

Legt man Kupfervitriolkrystalle in Wasserglas, so entsteht ein blauschwarzer Kupferbaum, der aber ebenfalls nach und nach eine Menge milchiger Kieselerde absetzt.

Ueber die kieselsaure Magnesia, die Thonerde-Magnesia und Kalkmagnesia etc.

a) Kieselsaure Magnesia.

Wird eine Auflösung von Bittersalz mit Wasserglas versetzt, so fällt sogleich ein weisser, gelatinöser Niederschlag, der nach 8tägigem Stehen in der Flüssigkeit nicht krystallinisch wurde.

Derselbe gab bei 100° getrocknet folgende Verhältnisse:

1,4585 Grm. verloren beim Glühen 0,1855 Grm. = 12,7 p.C. Wasser.

0,6552 Grm. gaben, mit Schwefelsäure versetzt, 0,468 Grm. Kieselerde, und aus dem Filtrat wurden nach dem Glühen erhalten: 0,3276 schwefelsaure Magnesia, entsprechend 71,4 p.C. Kieselerde und 17,0 p.C. Magnesia.

Hieraus ergiebt sich die Formel: $MgO, 2.SiO_3 + 2$ aq., welche verlangt in 100:

Berechnet.		Gefunden.	
70,05	p.C. Kieselerde.	71,4	p.C. Kieselerde.
14,13	„ Wasser.	12,7	„ Wasser.
15,82	„ Magnesia.	17,0	„ Magnesia.
100,00		101,1	

Wird dieses saure Salz, noch feucht, mit Kalkbrei angerührt, und damit 4 Wochen lang in einem verschlossenen Gefäss stehen gelassen, so zeigt sich keine Erhärtung.

Versetzt man die Bittersalzlösung zuvor mit einem gleichen Volumen Salmiaklösung, und fügt dann tropfenweise Wasserglas hinzu, so fällt ein äusserst durchsichtiger gallertartiger Niederschlag, der die ganze Flüssigkeit von oben bis unten erfüllt, der aber in sehr kurzer Zeit seine Durchsichtigkeit verliert, und das ganze Gefäss als eine baumartige, *harte* Materie bis zum Rande erfüllt.

Man erhält auf diese Weise einen Magnesiabaum.

Dieser Niederschlag decantirt sich selbst, indem die Flüssigkeit sich durch Capillarattraction in die Höhe zieht und über den Rand des Gefässes abfliesst. Bei neuem Aufgiessen von Wasser wiederholt sich die Erscheinung bis zu *einem gewissen Niveau.*

Der Magnesiabaum ist ziemlich hart und gab nach dem Zerreiben, mit Kalkbrei angerührt, in 4 Wochen *kein* erhärtetes Product.

Wenn man $\frac{2}{3}$-kieselsaures Natron zur Bittersalzlösung setzt, so fällt ein weisser, käseartiger Niederschlag, der mit Kalkbrei in 14 Tagen ebenfalls *nicht* erhärtet.

Setzt man zur Bittersalzlösung zuvor ein gleiches Volumen Salmiak und alsdann $\frac{2}{3}$-kieselsaures Natron, so entsteht kein Niederschlag, auch nicht, wenn noch ein gleiches Volumen Bittersalz hinzugefügt wird. Fügt man aber nun Wasserglas zu diesem Gemisch, so fällt ein äusserst schwerer weisser Niederschlag, der auffallend verschieden ist von dem, welchen Wasserglas allein in dem Gemisch erzeugt. Auch dieser Niederschlag, mit Kalkbrei angerührt, vermochte nicht zu erhärten in vier Wochen.

Es wurden nun noch basische Silicate der Magnesia gefällt, indem vorher die Wasserglaslösung mit verschiedenen Mengen Kalilösung versetzt wurde, aber kein einziger dieser Niederschläge gab mit Kalkbrei in 4 Wochen ein erhärtetes Product.

Ebensowenig erhielt der Verf. aus fein geriebenem geglühten *Asbest, Serpentin* und *Batrachit* nach Wochen langem Stehen mit Kalkbrei ein erhärtetes Kalksilicat.

Mit *Speckstein, Kalk* und *Diopsid* haben frühere Beobachtungen dasselbe Resultat gegeben.

Wird nun Magnesiahydrat und gebrannte Magnesia unter einer Auflösung von Wasserglas aufbewahrt, so entsteht ebenfalls kein hartes Product. Der Verf. liess beide Körper 2 Monate unter Wasserglas in verschlossenen Gefässen stehen, ohne dass dieselben auch die geringste Veränderung erlitten hätten.

Fuchs giebt an, dass Bittererde chemisch auf Wasserglas wirke. Obige beide Versuche widerlegen diese Meinung auf das Vollkommenste, und die Wirkung der Magnesia auf durchfiltrirtes Wasserglas unter Hülfe der Kohlensäure der Luft ist nur eine mechanische, indem die Magnesie wegen ihrer grossen Lockerheit und feinen Zertheilung *sich ganz vorzüglich* zur Ablagerung der aus dem Wasserglas abgeschiedenen Kieselerde eignet.

Malaguti und Durocher (s. l'Institut 1854 Juillet) geben an, dass bei der Umwandlung hydraulischer Mörtel durch Seewasser eine theilweise Substitution des Kalks durch Magnesia stattfindet, und dass sich ein dolomitartiges Carbonat bildet neben einem kieselsauren Thonerdehydrosilicat; oft soll aber der Kalk ohne Substitution von Magnesia verschwinden. Sie geben an, dass Eisenoxyd in diesem Fall den Mörtel verbessere.

Diess könnte doch nur durch Bildung von basisch-schwefelsaurem Eisen durch Umsetzung mit der schwefelsauren Magnesia des Seewassers geschehen.

Der Verf. liess Eisenoxydhydrat und Eisenoxyd, theils für sich, theils mit Kalk angerührt, mit schwefelsaurer Magnesia über ein Jahr zusammen stehen, ohne dass die geringste Zersetzung und Einwirkung zu bemerken gewesen wäre, und erscheinen die obigen Behauptungen mindestens sehr problematisch, zumal da Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat auch unter Wasserglas sich nicht mit Kieselerde vereinigt.

b) Thonerde-Magnesia.

Schwefelsaure Magnesia giebt mit Thonerde-Kali (völlig gesättigt mit Thonerde) einen weissen, gelatinösen Niederschlag, der sich schwer absetzt und nach 24stündigem Stehen an einem warmen Orte unverändert bleibt.

Gewaschen und getrocknet bildet derselbe ein äusserst zartes, lockeres Pulver, welches nach dem Glühen mit Wasser stark zischt, ohne sich aber merklich zu erhitzen, eine Eigenschaft, welche weder der Thonerde noch der Magnesia für sich zukommt.

Wird Bittersalz mit Alaun (je 1 Aeq.) vermischt, alsdann so viel Salmiak, dass die Magnesia vor der Fällung geschützt wird, hinzugefügt, so reisst die durch Ammoniak niederfallende Thonerde den grössten Theil der Bittererde nach sich, und wässriges Kali entzieht dem Niederschlag nur einen Theil der Alaunerde.

Diesen Versuch von Abich kann der Verf. völlig bestätigen. Der *geglühte* Niederschlag zischte stark mit *Wasser.*

Die eben angeführten Erscheinungen deuten auf eine ziemlich starke Verwandtschaft beider Körper, und nach Berzelius verursachen schon kleine Beimengungen von Magnesia in der geglühten Thonerde das Zischen.

Der Verf. stellte noch durch heftiges 4stündiges Glühen von 1 Aeq. reiner Alaunerde und 1 Aeq. gebrannter Magnesia (beide als feines Pulver zusammengerieben) im Kohlenfeuer die Verbindung als lockeres Pulver dar, das mit Wasser stark zischte. Die geglühte Masse zieht an der Luft äusserst langsam Kohlensäure an, schneller dagegen im befeuchteten Zustande.

Es wurde nun obiger Niederschlag, der nach Unverdorben im geglühten Zustande aus Al_2O_3, MgO besteht — ferner das aus dem Abich'schen Versuch resultirende Product, sowie das letzte Glühproduct 2 Monate lang unter Wasserglas in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, ohne dass die geringste Veränderung an den Pulvern zu bemerken war.

Lässt man *gebrannte* Magnesia in *Thonerde-Kali* 8 Wochen lang stehen, so bemerkt man keine Veränderung derselben.

Die Thonerde und die Magnesia zusammen geben also mit Kieselerde auf nassem Wege *keine erhärtenden Massen.* Ebensowenig gab die frische als die geglühte Verbindung *unter* $\frac{3}{4}$-kieselsaurem Natron in 8 Wochen eine Veränderung zu erkennen.

c) *Kalk-Magnesia.*

Nach Morveau vereinigen sich beide zu einer weissen halbverglasten Masse (1 Aeq. : 1 Aeq.).

Der Verf. erhielt bei einem Aequivalentverhältniss 4 Kalk und 3 Magnesia nach 2stündigem Glühen auf der Berzelius'schen Lampe eine leichte pulvrige Masse, die nicht verglast war, und mit Wasser übergossen, sich stark erhitzte.

Wird dieselbe mit Wasserglas übergossen, so beginnt bald eine vollständige Theilung derselben und man erhält nach einiger Zeit am Boden des Gefässes den schweren niedergefallenen kieselsauren Kalk, welcher fest erhärtet ist, und die ganze Flüssigkeit ist in ein Magma verwandelt,

welches wie Gelée zu zertheilen ist. Man kann das Gefäss umkehren, ohne dass das Magma oder etwas Flüssigkeit herausfliesst. So bleibt diese Masse nun, auch wenn man sie 2 Monate lang stehen lässt.

Dieses Magma ist kein Silicat der Magnesia, sondern ausgeschiedene Kieselerde, welche sich oft bei der Bildung der Verbindung des Kalks mit Kieselerde bildet, und enthielt nach dem Waschen mit Wasser etwas Magnesia suspendirt.

d) Thonerde-Kalk-Magnesia.

Wird 1 Aeq. Thonerde + 1 Aeq. Kalk + 1 Aeq. Magnesia im Kohlenfeuer im Platintiegel geglüht, so erhält man nach 2 Stunden eine zusammengesinterte, pulverförmige Masse, welche sich mit Wasser nicht erhitzt und unter Wasserglas nicht erhärtet.

e) Kieselsaure Magnesia und Thonerde.

Wird saure kieselsaure Magnesia ($2.SiO_3 + MgO + 2\,aq.$) mit 3 Aeq. reiner Thonerde gemischt und im Kohlenfeuer geglüht, so erhält man ein leicht bewegliches kleinkörniges Präparat, welches mit Wasser *nicht* zischte. Es hatte sich also kein Aluminat der Magnesia gebildet.

(Fortsetzung folgt.)

XX.

Ueber einige Mineralien der Chloritgruppe.

Die Farbenverschiedenheiten unter den Varietäten mancher Mineralspecies, über deren Ursache man so häufig gar nichts weiss, haben J. B. Pearse veranlasst, Analysen mit rothem und grünem Kämmererit von Grfsch. Lancaster (Pensylv.) anzustellen (Sillim. Amer. Journ. (2.) **37**. No. 110. p. 221).

Es giebt von diesem Mineral drei Varietäten: 1) eine rein grüne bis smaragdgrüne, 2) eine zwischen diesem Grün und Weisslichgrün wechselnde, oft rein weisse, und 3) eine rothe bis röthlichweisse. Die Krystalle sind zweigliedrig (rhombisch) und ähneln manchen Chloriten und Klinochloren. Die dritte Varietät ist dichroitisch, roth in der Richtung der kürzeren, violetblau in der Richtung der längeren Nebenaxe. Die Härte der grünen ist = 2,75, ihr spec. Gew. bei $+18^0$ C. = 2,355; das spec. Gew. der rothen = 2,383 (wahrscheinlich etwas zu niedrig). Beide bestehen aus biegsamen glimmerigen, glasglänzenden Platten mit weissem Strich, und zeigen vor dem Löthrohr die Anwesenheit von Mangan. Die rothe Varietät enthält Spuren von Alkalien, die grüne kein Fluor. Beide sind unangreifbar von Salzsäure, aber zersetzbar durch Schwefelsäure. Nur diese beiden hat der Verf. analysirt, und zwar in ausgesuchten frischen Krystallen von der bestimmten Farbe.

Die Analyse, welche mit den bis jetzt bekannten besten Methoden für die Trennung sorgfältigst ausgeführt wurde, ergab als Resultat im Mittel aus je zwei Analysen:

	grüne	röthlichgrüne	rothe
$\ddot{S}i$	28,622	31,857	31,315
$\ddot{A}l$	18,375	13,746	12,840
$\ddot{C}r$	1,967	2,154	2,985
$\dot{F}e$	3,734	2,307	2,457
$\dot{N}i$	0,370	0,215	0,450
$\dot{C}a$	1,446	1,273	0,815
$\dot{M}g$	32,125	34,901	35,020
$\dot{H}$	14,025	13,983	13,200
	100,664	100,436	99,082

Obgleich nun die Analyse augenscheinlich keinen Aufschluss über die Ursache der Farbenverschiedenheit giebt, so gewährt sie dem Verf. doch die Grundlage zu einigen Erörterungen über die Constitution der chloritischen Mineralien.

Die obigen Zahlen entsprechen folgendem Aequivalentverhältniss:

Die grüne Varität $10\ddot{S}i + 4\ddot{R} + 18\dot{R} + 16\dot{H}$,
„ rothe „ 14„ + 4„ + 26„ + 20„

[Der Verf. will unter $\ddot{R}$ die Sesquioxydule des Eisens Chroms und Aluminiums verstanden wissen, in der Analyse aber hat er alles Eisen als Oxydul berechnet, gleichwohl soll unter $\dot{R}$ auch Eisenoxydul inbegriffen sein. Wie viel? D. Red.]

Vergleicht man damit die Zusammensetzung der vornehmsten Individuen der Chloritgruppe, so giebt über die Beziehungen der einzelnen nachstehende Tabelle Aufschluss:

	$\ddot{S}i$	$\ddot{R}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$	nach
1. Kämmererit, krystall.	10	4	16	16	Hermann.
2. „ grüne Varietät	10	4	18	16	Pearse.
3. Chlorit (Durchschnittsanal.)	12	4	20	16	Rammelsberg.
4. Kämmererit (faserig)	12	4	20	16	Hermann.
5. Chonikrit (derb)	14	4	20	12	v. Kobell.
6. Rhodophyllit (krystallis.)	14	4	24	20	Genth.
7. Die obige rothe Varietät (krystallis.)	14	4	26	20	Pearse.
8. Kämmererit (krystallis.)	16	4	28	20	Smith und Brush.
9. Pyrosklerit	16	4	24	20	v. Kobell.
10. Tabergit	18	4	28	20	Svanberg.
11. Kämmererit (krystallinisch)	18	4	22	20	Hartwall, Garret.
12. Pyrosklerit (unrein)	18	4	28	12	Lychnell.

Darnach ist die rothe vom Verf. untersuchte Varietät des Kämmererits identisch mit Genth's Rhodophyllit, während Smith's und Brush's Kämmererit die Elemente von 1 Atom Olivin mehr enthält. Nr. 5 und 12 haben als unreine Mineralien kein Stimmrecht, Nr. 9 und 11 dürfen als unreiner Rhodophyllit angesprochen werden, und Nr. 10 scheint ein unreines Exemplar von Nr. 8 zu sein. Die Formeln von 9—11 sind daher auf die von 6—8 oder 6 und 8 zurückzuführen.

Die Analysen von 1 und 2 stimmen bis auf die Differenz von $\dot{R}_2$ überein, und da der Verf. ausgezeichnete

durchsichtige Krystalle analysirt hat, so giebt er seiner Analyse vor der Hermann's den Vorzug (ohne zu sagen, ob Hermann weniger reine unter Händen gehabt hat. D. Red.). Wegen der Verschiedenheit seiner grünen Varietät vom Chlorit benennt deshalb der Verf. die erstere mit einem anderen Namen: *Grastit.*

Darnach bleiben von den oben zusammengestellten Mineralien nur vier als besondere Varietäten übrig, nämlich Nr. 2, 3, 6 (7) und 8, welche folgende Beziehungen unter einander aufweisen.

Chlorit ist = Grastit + Augit.
Rhodophyllit ist = Grastit + Serpentin.
Kämmererit ist = Grastit + Olivin + Serpentin.

Die Frage, auf welche Weise die Thonerde sich zu den einfacheren Silicaten (Olivin, Augit und Serpentin) gesellt, um daraus jene Glieder der Chloritgruppe aufzubauen, beantwortet der Verf. dahin: sie stammt aus dem nahedabeiliegenden zersetzten Feldspath und tritt wahrscheinlich unter Vermittelung einer Magnesialösung (?) ein. Zersetzter Feldspath ist da als Kaolin und für die Magnesia der Brucit. So würde der Grastit entstehen aus:

		Si	Äl	Mg	H	
1 Atom	Kaolin	6	4		6	= $\ddot{S}i_{10}\ddot{A}l_4\dot{M}g_{18}\dot{H}_{16}$ = 1 Atom Grastit.
+2 „	Olivin	4		8		
+5 „	Brucit			10	10	

Der Kämmererit aber aus 1 At. Kaolin, 3 At. Olivin, 5 At. Brucit und 1 At. Serpentin ($\dot{M}g_3\ddot{S}i_4\dot{H}_4$) = $\ddot{S}i_{16}\ddot{A}l_4\dot{M}g_{28}\dot{H}_{20}$. Diese gewagte Annahme wird unterstützt durch das Vorkommen aller dieser Mineralien bei einander.

[So plausibel die Discussion des Verf. scheinen mag, so sind doch die Analysen fast aller Glieder der Chloritgruppe noch so unsicher, dass man bei den meisten nicht einmal den Gehalt an Eisenoxyd und Eisenoxydul sicher ermittelt hat, und auch der Verf. hat diess leider bei den oben angeführten Analysen nicht gethan. D. Red.]

XXI.

Ueber den Tephroit.

Das von Franklin, New-Jersey, stammende Manganoxydulsilicat, welches Thomson zuerst analysirte, ist nachher von Breithaupt als Tephroit beschrieben und dieses stammte aus Sparta, New-Jersey, genauer von dem Stirling-Hügel in Sparta. Die grosse äussere Aehnlichkeit dieses Minerals mit derbem Willemit veranlasste G. J. Brush (Sillim. Amer. Journ. [2.] **37**. No. 109. p. 66) sich von Breithaupt eine Probe des von Letzterem beschriebenen Stücks zu erbitten und von Neuem zu untersuchen. Es stellte sich hierbei die Identität desselben mit dem in Sparta ziemlich reichlich vorkommenden Mineral in der That heraus: Farbe asch — rauchgrau; Glanz glasig — fettig; Härte 6. Spec. Gew. nach Breithaupt 4,10. Spaltbar in zwei nahezu senkrechten Richtungen. Descloizeaux, welchem der Verf. eine Probe davon geschickt hatte, fand die beiden vom Verf. hervorgebrachten Spaltungsflächen mit feinen Streifen versehen, welche parallel zu einander und zu einer auf diese Flächen senkrechten sehr glänzenden Spaltungsfläche waren. Sehr kleine Platten zeigten unter Oel im Polarisationsmikroskop ein schönes Ringsystem symmetrisch um das negative Kreuz und zwar in einer Ebene parallel zu jener der leichten Spaltbarkeit. Die Bestimmung des Winkels zwischen den optischen Axen ergab nahezu dasselbe Resultat, welches Descloizeaux mit den in seinem eignen Besitz befindlichen Krystallen früher erhalten hatte.

Demnach sind die optischen und krystallographischen Eigenschaften des Tephroits sehr ähnlich denen des Chrysoliths, und damit ist auch die generelle Formel der Zusammensetzung $\dot{R}\ddot{S}i$ oder $\dot{R}_2\ddot{S}i$ in Uebereinstimmung. [Von anderer Seite, z. B. von Naumann, wird die Form des Tephroits als tetragonal (quadratisch) bezeichnet. D. Red.]

Vor dem Löthrohr schmilzt der Tephroit leicht zu einer schwarzen Masse und giebt häufig Reaction auf Zink wegen

des beigemengten Rothzinkerzes, mit Flussmitteln reagirt er auf Mangan, Eisen und Kieselsäure. Im Kölbchen giebt er Spuren von Wasser. Salzsäure löst ihn ohne Chlorentwickelung, beim Erhitzen gelatinirt die Lösung.

Die Analyse ergab in 100 Th.:

Kieselsäure	30,19
Manganoxydul	65,59
Eisenoxydul	1,09
Magnesia	1,38
Kalkerde	1,04
Zinkoxyd	0,27
Glühverlust	0,37

Demnach ist der Tephroit nahezu reiner Mangan-Chrysolith.

In Stirling fand der Verf. zwei Varietäten eines Minerals, welche die grösste Aehnlichkeit mit Breithaupt's Tephroit besassen, sie waren mehr oder weniger rothbraun, auf den Spaltungsflächen fleischroth, und sonst dem Tephroit gleich, nur schwerer schmelzbar. Mit dem Hammer geschlagen, phosphorescirt das Mineral im Dunkeln mit grünem Licht. Die von P. Collier und A. Hague ausgeführten Analysen I. der braunen und II. der rothen Varietät gaben folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Kieselsäure	30,55	31,73
Manganoxydul	52,32	47,62
Eisenoxydul	1,52	0,23
Magnesia	7,73	14,03
Kalkerde	1,60	0,54
Zinkoxyd	5,93	4,77
Glühverlust	0,28	0,35

Zieht man das Zinkoxyd als fremde Beimischung ab, so ergiebt sich auch für diese Varietäten die generelle Zusammensetzung $\dot{R}_3\ddot{S}i$ oder $\dot{R}_2\ddot{S}i$, ebenso wie aus den Analysen Deville's und Damour's für dasselbe Mineral. Nur schwankt der Magnesiagehalt in der Weise, dass, wenn man die von Damour analysirte Varietät formulirt, die Zusammensetzung $(\frac{1}{2}\dot{M}g + \frac{1}{2}\dot{M}n)_2\ddot{S}i$, die von Hague

$(\dot{M}g_{\frac{1}{3}}\dot{M}n_{\frac{2}{3}})_2\ddot{S}i$ sich ergiebt, während die von Deville, Thomson, Rammelsberg und dem Verf. untersuchten Varietäten nahezu auf die Zusammensetzung $\dot{M}n_2\ddot{S}i$ führen.

XXII.

Ein Meteorit aus Chile.

Etwa 50 englische Meilen von Copiapo wurde in der Provinz Atacama ein Meteorstein gefunden, der von Ch. A. Joy analysirt worden (Sillim. Amer. Journ. [2.] **37**. No. 110. p. 243.)

Die äussere Kruste desselben bestand wie gewöhnlich aus Eisenoxyd, eine polirte und geätzte Fläche zeigte keine regelmässigen Linien, sondern zerstreute Punkte. Das Gewicht war roh = 1784 Grm. Spec. Gew. = 4,35. Der Stein fällte Kupfer aus Kupfervitriollösung.

Die eingestreute erdige Masse besass Farbe und Härte des Olivins, theilweise des Labradorits. Da der Magnet nicht genügte, das Eisen zu entfernen, weil diesem die steinigen Gemengtheile folgten, so behandelte der Verf. eine Probe mit Königswasser und bestimmte in der Lösung den Schwefel, das Kupfer, Zinn und den Phosphor, indem er erst mit Chlorbaryum, dann mit Schwefelwasserstoff fällte und zuletzt mit molybdänsaurem Ammoniak. In einer zweiten Probe ermittelte er Eisen, Thonerde, Nickel, Kobalt, Mangan und Kalk. Die Trennung des Eisenoxyds von Thonerde geschah durch unterschwefligsaures Natron, die des Kobalts und Nickels vom Mangan durch Behandlung der gemischten Sulfurete mit verdünnter Salzsäure, Nickel schied er vom Kobalt durch Chlor und kohlensauren Baryt.

Das Resultat ergab als Mittel aus mehreren Analysen:

68,19 p.C. in Königswasser Lösliches.
31,81 „ „ „ Unlösliches.

Da ohne Zweifel von den erdigen Bestandtheilen des Steins durch Königswasser ein Antheil ausgezogen wird, so

nimmt der Verf. an, dass von allen Bestandtheilen, welche die Lösung enthielt (s. unten I.), Thonerde, Kalk und ein Theil Eisen als Oxydul dem Silicat angehören. Das Quantum des letzteren bestimmt er durch den Verlust an 100, indem er diesen als Sauerstoff annimmt und für diesen die erforderliche Menge Eisen in Rechnung stellt. Daraus ergiebt sich die auf diese eigenthümliche Art construirte Zusammensetzung, wie sie unter II. aufgeführt ist.

	I.	II.
Eisen	77,48	70,83
Nickel	7,77	7,77
Kobalt	1,23	1,23
Mangan	0,55	0,55
Kalk	1,80	1,80
Thonerde	5,02	5,02
Schwefel	3,95	3,95
Phosphor	0,17	0,17
Kupfer	0,06	0,06
Zinnsäure	0,04	0,04
	98,07	Fe 8,55
Sauerstoff (?)	1,92	99,97

Der in Königswasser ungelöste Antheil wurde mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, die grüne Lösung mit Alkohol entfärbt und wie gewöhnlich die Kieselsäure abgeschieden. Aus dem sauren Filtrat fällte Schwefelwasserstoff ein wenig Schwefelzinn und Schwefelkupfer, und nachher Ammoniak und Schwefelammon Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom und Thonerde. Aus dem Filtrat gewann man Kalk und Magnesia. Die Trennung des Eisenoxyds, Chromoxyds und der Thonerde von den anderen Sulfureten geschah in Königswasserlösung mittelst kohlensauren Baryts; von einander durch unterschwefligsaures Natron, indem sowohl das erhaltene Eisenoxyd als die Thonerde nachher mit Salpeter und Soda geschmolzen und das Chrom ausgelaugt wurde.

Die Analysen ergaben im Mittel als Zusammensetzung des Unlöslichen:

Kieselsäure	65,04
Magnesia	13,45
Eisenoxydul	14,42
Chromoxyd	1,50
Thonerde	1,10
Manganoxydul	3,07
Kalk	1,01
Nickel, Kobalt	0,23
	99,82

Daraus construirt sich die procentige Zusammensetzung des ganzen Meteorsteins folgendermaassen:

Metallischer Gemengtheil.		Silicat-		
Fe	48,298	$\ddot{S}i$	20,689	
Ni	5,298	$\dot{M}n$	0,976	
Co	0,838	$\ddot{C}r$	0,477	Dieser ist zu
Mn	0,375	$\dot{N}i\dot{C}o$	0,073	betrachten als
Cu	0,040	$\dot{F}e$	10,417	Chromeisen-
S	2,693	$\dot{M}g$	4,278	stein, Olivin
P	0,115	$\ddot{A}l$	3,772	u. Labradorit.
	57,657	$\dot{C}a$	1,548	
		$\ddot{S}n$	0,189	
			42,419	

Und diese Bestandtheile lassen sich auf folgende Art zusammenstellen:

Nickel-Eisen (mit Co, Mn u. Cu)	48,689
Einfach-Schwefeleisen	7,405
Chromeisenstein	0,701
Schreibersit	1,563
Olivin	11,677
Labradorit	29,852
Zinnstein	0,189
	100,076

XXIII.

Zur Kenntniss der sogenannten Xanthokobaltverbindungen.

Von

C. D. Braun.

(Vom Verf. mitgetheilt.)

In einer früheren Abhandlung über ammoniakalische Kobaltverbindungen (Ann. der Chem. u. Pharm. **125**, 176) habe ich bereits darauf hingewiesen, dass die von Gibbs im Jahre 1852 entdeckten Kobaltaminverbindungen, welche später

von Gibbs in Gemeinschaft mit F. A. Genth genauer untersucht wurden, wohl richtiger nicht als Salze einer neuen Base, sondern als eine neue Reihe Roseokobalt- oder Kobaltipentaminsalze angesehen werden, die als constanten Säurebestandtheil salpetrige Säure enthalten. Gibbs und Genth sprechen sich dahin aus, dass in diesen neuen Verbindungen, welche sie *Xanthokobaltverbindungen* nennen, Stickoxyd als Paarling fungire und sich dieselben insofern von den übrigen Kobaltbasen unterscheiden. Sie drücken das Radical ihrer Xanthokobaltsalze durch die Formel $NO_2\overset{\frown}{.}5.H_3N\overset{\frown}{.}Co_2$ aus, glauben aber füglich darauf aufmerksam machen zu müssen, dass auch salpetrige Säure die Stelle des Stickoxyds vertreten könne. Zu diesem Ausspruche gelangen sie, weil nach ihren Analysen alle Salze des sogenannten Xanthokobalts mindestens 1 Atom Wasser enthalten, und daher durch die genaueste Elementaranalyse nicht wohl mehr über ein Plus oder Minus von 1 Atom Wasserstoff entschieden werden kann. Betrachtet man z. B. die Formeln: $NO_2.5.H_3N.Co_2O, Cl_2 + HO$ und $NO_3.5.H_3N.Co_2O, Cl_2$, $NO_2.5.H_3N.Co_2O_3, 2.NO_5 + HO$ u. $NO_3.5.H_3N.Co_2O_3, 2.NO_5$, $NO_2.5.H_3N.Co_2O_3, 2.SO_3 + HO$ u. $NO_3.5.H_3N.Co_2O_3, 2.SO_3$, so ist diess vollkommen einleuchtend.

Seit der Publication meiner letzten Arbeit über die Kobaltbasen war ich bei der Fortsetzung der Studien über diese Körper zunächst bemüht, die damals bezüglich des Vorhandenseins von salpetriger Säure ausgesprochene Ansicht zu begründen und somit den Beweis zu liefern, dass diese Verbindungen kein gepaartes Stickoxyd, sondern salpetrige Säure enthalten. Nachstehende Untersuchungen zeigen, dass dem in der That so ist.

Giebt man dem Xanthokobaltnitrat von Gibbs und Genth die Formel $Co_2A_5O_3, NO_4, 2.NO_5 = \left.\begin{matrix}\overset{III}{Co_2}A_5 \\ 2.N\Theta_2.N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_3$ *), so bemerkt man, dass bei Einwirkung gewisser reducirender Agentien auf diese Verbindung die darin enthaltene Salpetersäure und salpetrige Säure zerfallen müssen in Stick-

*) A bedeutet hier wie in der Folge Ammoniak $= H_3N$. A_5 daher $5.H_3N$.

oxyd und Sauerstoff. Hat man nun ein Mittel, den freiwerdenden Sauerstoff, welchen ich als *„wirksamen Sauerstoff"* bezeichnen will, zu messen, so lässt sich hieraus sowohl ein Schluss ziehen auf die Anwesenheit von salpetriger Säure, als auch eine Kenntniss erlangen, in welcher Quantität diese vorhanden ist. Als solches Reductionsmittel zur Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs (= 3 Mol.) in der Salpetersäure (= N_2O_5) habe ich seiner Zeit das Eisenoxydul empfohlen, und zur Bestimmung der Salpetersäure in den salpetersauren Salzen vorgeschlagen, diese in salzsaurer Lösung auf Eisenoxydul wirken zu lassen, die oxydirte Menge Eisen zu bestimmen und aus dieser den Gehalt an Salpetersäure zu berechnen*).

Nimmt man die Gibbs-Genth'sche Formel für das salpetersaure Xanthokobalt an, so erkennt man, dass bei der Einwirkung von Eisenoxydul in salzsaurer Lösung nur sieben Atome Sauerstoff, nämlich sechs aus der Salpetersäure und eins aus dem Kobaltoxyd oxydirend auf das Eisensalz wirken können:

$$\begin{array}{lll} NO_2 & - NO_3 & = 0O \\ NO_5 & - NO_2 & = 3O \\ NO_5 & - NO_2 & = 3O \\ Co_2O_3 & - Co_2O_2 & = 1O \\ & & \overline{7O} \end{array}$$

Da in einem Molekül der Verbindung (= 315) 56 Gewichtstheile dieses Sauerstoffs enthalten sind, so sind daher in 100 = 17,77. Ist aber NO_3 anstatt NO_2 in diesen Verbindungen enthalten, so sind diess 8 Atome oder in einem Molekül (= 314) Gewichtstheile = 20,30 p.C.

Ist letztere Ansicht die richtige, so muss sich folgende Gleichung realisiren:

$$\left.\begin{matrix} Co_2^{III}(H_3N)_5 \\ 2.N\overset{\downarrow}{O}_2.N\overset{\downarrow}{O} \end{matrix}\right\} O_3 + 8.Fe_2Cl_2 + 15.HCl = \left.\begin{matrix} H_3 \\ 5H \\ Cl \end{matrix}\right\} N + Co_2Cl_2 +$$
$$+ 8.fe_2Cl_3 + 5.H_2O + 3.NO.$$

Hiernach verwandeln 4 Moleküle des in dem Xanthokobaltnitrat enthaltenen wirksamen Sauerstoffs 16 Atome Eisen in Eisenoxyd, je 4 Atome Eisen repräsentiren somit

*) Dies. Journ. **81**, 421.

1 Molekül Sauerstoff oder 7 Gewichtstheile entsprechen 1 Gewichtstheil Sauerstoff.

Zur volumetrischen Bestimmung des Eisens sind in den letzten Jahren verschiedene Methoden in Verschlag gekommen, worunter die von Fresenius*) empfohlene, was Leichtigkeit der Ausführung und Genauigkeit betrifft, oben ansteht. Sie basirt bekanntlich auf der Reduction des Eisenoxyds resp. -Chlorids durch Zusatz einer gemessenen Menge Zinnchlorürs und Zurücktitriren des überschüssigen Zinnchlorürs durch eine Jodlösung, deren Relation zu der Zinnclorürlösung bekannt ist. Auch die Reduction des Eisenchlorids durch Jodkalium zu Eisenchlorür und Titriren der ausgeschiedenen Jodmenge mittelst unterschwefligsaurem Natron lässt bei richtiger Ausführung nichts zu wünschen übrig. Sie bedarf bei ihrer Anwendung jedoch mehr Vorsicht und giebt nur dann übereinstimmende Resultate, wenn ein Ueberschuss von Jodkalium angewandt worden und die Titrirung des Jods in nur *schwach* saurer Lösung vorgenommen wird.

Zu den folgenden Versuchen bediente ich mich nun vorzugsweise der ersteren Methode zur Bestimmung des oxydirten Eisens, da sich diese für den vorliegenden Fall am Bequemsten erwies.

1) *Salpetrig-salpetersaures Roseokobaltoxyd* (Xanthokobaltnitrat, Kobaltipentaminnitrinitrat).

Die Darstellung dieses Salzes geschah sowohl nach der von Gibbs und Genth**) mitgetheilten Methode, als auch nach der von mir modificirten ***). Um ein vollkommen reines Präparat zu erzielen, habe ich das Salz mehrfach umkrystallisirt, die schönsten und besten Krystalle ausgesucht und diese zur Analyse verwandt.

Versuch I. — 0,1183 Grm. wurden zu einer vollständig oxydfreien, im Ueberschuss vorhandenen, stark salzsauren

*) Zeitschrift für analyt. Chem. **1**, 26.

) Researches on the Ammonia-Cobalt Bases p. 56; im Auszug Ann. der Chem. u. Pharm. **104, 318.

***) *Ann.* der Chem. u. Pharm. **125**, 177.

Eisenoxydullösung gegeben und in einer Atmosphäre von Kohlensäure so lange erhitzt, bis alles Stickoxydgas ausgetrieben war, darauf zu der tief braungelben, noch siedenden Lösung Zinnchlorür gefügt, bis die schöne Rosafarbe des Kobaltchlorürs eingetreten war. Es wurden verbraucht 44 C.C. Zinnchlorürlösung und 34,65 C.C. Jodlösung bis zum Eintreten der als Indicator dienenden Jodstärkereaction. Durch Zusatz eines weiteren C.C. Zinnchlorürlösung wurde diese wieder vernichtet und dann wieder durch einen Zusatz von 3 C.C. Jodlösung hervorgerufen. Die Zinnchlorürlösung war so gestellt, dass 10 C.C. = 0,052166 Grm. Eisen = 0,0074523 Grm. wirksamen Sauerstoff anzeigten.

10 C.C. Zinnchlorürlösung entsprachen 29 C.C. Jodlösung.

	Anzahl der verbrauchten C.C. Zinnchlorürlösung.	Anzahl der verbr. CC. Jodlösung.	Anzahl der verbr. C.C. Zinnchlorürlösung, corrigirt.
	44	34,65	32,05
	45	37,65	32,01
Mittel	44,5	36,15	32,03

Der Gehalt der Verbindung an wirksamem Sauerstoff beträgt hiernach in Procenten ausgedrückt:

$$\frac{32{,}03 \,.\, 0{,}074523}{0{,}1183} = 20{,}17.$$

Versuch II. — Relation der Zinnchlorürlösung zur Jodlösung wie oben. — 0,157 Grm. des Salzes erforderten:

C.C. Zinnchlorürlösung.	CC. der Jodlösung.	C.C. Zinnchlorürl., corr.
47,45	12,50	43,14
49,00	17,40	43,00
50,00	20,20	43,00
50,50	21,70	43,00
Mittel 49,24	17,95	43,03

Die Menge des wirksamen Sauerstoffs beträgt daher:

$$\frac{43{,}03 \,.\, 0{,}074523}{0{,}157} = 20{,}44 \text{ p.C.}$$

Versuch III. — Relation der Zinnchlorürlösung zu einer anderen Jodlösung = 10 C.C. : 26,5 CC.

0,2449 Grm. des Salzes erforderten:

C.C. Zinnchlorürlösung.	C.C. Jodlösung.	C.C. Zinnchlorürl., corr.
74,30	19,30	67
74,80	20,65	67
Mittel 74,55	19,98	67

Die Menge des wirksamen Sauerstoffs ist daher:

$$\frac{67.0{,}074523}{0{,}2449} = 20{,}38 \text{ p.C.}$$

Versuch IV. — Relation der Zinnchlorürlösung zur Jodlösung wie in Versuch III.

0,300 Grm. des Salzes erforderten:

C.C. Zinnchlorürlösung.	C.C. Jodlösung.	C.C. Zinnchlorürl., corr.
85	7,75	82,08
86	10,45	82,06
Mittel 85,5	9,10	82,07

Die Menge des wirksamen Sauerstoffs ist somit:

$$\frac{82{,}07.0{,}074523}{0{,}30} = 20{,}39 \text{ p.C.}$$

Versuch V. — Die Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs resp. die Bestimmung des Eisens geschah durch Titration des ausgeschiedenen Jods mittelst unterschwefligsaurem Natron, welches auf Eisen titrirt wurde.

100 C.C. der Lösung entsprachen 0,666557 Grm. Eisen und (da $4Fe : O = 7 : 1$) 0,09522243 Grm. Sauerstoff. Angewandt wurden 0,223 Grm. Substanz, verbraucht 47,0 C.C. unterschwefligsaures Natron. Der Gehalt an wirksamem Sauerstoff beträgt somit 0,4475452 Grm. oder = 20,07 p.C.

Versuch VI. — Die Bestimmung geschah wie in Versuch V angegeben worden.

0,210 Grm. des Salzes erforderten 44,8 C.C. unterschwefligsaures Natron, enthielten daher 0,042659 Grm. = 20,31 p.C. wirksamen Sauerstoff.

Aus diesen sechs Versuchen ergiebt sich somit die Menge des wirksamen Sauerstoffs:

Nr. 1. = 20,17		
„ 2. = 20,44		
„ 3. = 20,38		
„ 4. = 20,39		
„ 5. = 20,07	Berechnet.	Gefunden.
„ 6. = 20,31	20,30	20,29
Im Mittel 20,29		

Mittelst dieser Methode der Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs lässt sich nun verhältnissmässig rasch eine Kenntniss von der Zusammensetzung der sogen. Xanthokobaltverbindungen erlangen. Ich habe mehrere dieser schon durch Gibbs und Genth bekannt gewordenen Verbindungen nach

dieser Methode untersucht und bei einigen nur nöthig gehabt das Kobalt zu bestimmen, um die Formel aus den Resultaten der Analyse ableiten zu können. Für das salpetersaure Xanthokobalt fand ich die Gibbs-Genth'sche Formel bestätigt bis auf das 1 Atom Wasserstoff, welches nicht vorhanden und auch nicht an Sauerstoff gebunden ist, weil die Verbindung vollkommen wasserfrei ist.

0,8305 Grm. gaben 0,4070 Co_2SO_4, entsprechend 18,67 p.C. Kobalt = 26,23 p.C. Kobaltoxyd. 0,5600 Grm. gaben 0,276 Co_2SO_4, entsprechend 18,75 Kobalt = 26,38 p.C. Kobaltoxyd. Im Mittel daher 18,69 Kobalt und 26,30 Kobaltoxyd.

Subtrahirt man von den vorhin gefundenen 20,29 p.C. wirksamen Sauerstoff die in 26,30 p.C. Kobaltoxyd enthaltene ($Co_4O_3 - Co_4O_2 = O$), welche 2,535 p.C. beträgt, so resultirt die der Salpetersäure und der salpetrigen Säure angehörende Menge = 17,755 p.C. = 46,3 p.C. salpetrige und Salpetersäure. Diese Sauerstoffmenge entspricht aber nur einem Verhältnisse von 2 Atomen Salpetersäure : 1 At. salpetriger Säure, wie folgende Ueberlegung zeigt: 3 Moleküle wirksamer Sauerstoff sind mit 2 Molekülen Stickoxyd verbunden und bilden 1 Molekül Salpetersäure, und 1 Molekül dieses Sauerstoffs mit 2 Molekülen Stickoxyd zu 1 Molekül salpetriger Säure. 1 Molekül (= 16 Gewichtstheile) des wirksamen Sauerstoffs in der Salpetersäure ist daher mit $\frac{2}{3}$ Molekülen = 20 Gewichtstheilen Stickoxyd verbunden, während in der salpetrigen Säure mit 2 Molekülen oder 60 Theilen Stickoxyd, denn:

$$O_3 : x = N_2O_2 : 60 \quad O : x = N_2O_2 : 20$$

und $O : x = N_2O_2 : 60$.

Wäre die Menge des wirksamen Sauerstoffs 17,755 nur in Form von Salpetersäure vorhanden, so würde diess 39,95 p.C. der Verbindung betragen. Nun verhält sich aber die Differenz 2 Moleküle — $\frac{2}{3}$ Moleküle (= 40 Gewichtstheile) Stickoxyd zu 1 Molekül Salpetrigsäureanhydrid, wie unsere gefundene Differenz (46,30—39,95 =) 6,35 zu der gesuchten Menge salpetriger Säure (x):

$$x = \frac{76 . 6,35}{40} = 12,07 \text{ p.C.}$$

Die Salpetersäure beträgt somit 46,3=12,07 = 34,23 p.C. Die Formel des salpetrig-salpetersauren Roseokobaltoxydes: $2.N\Theta_2.N\Theta\left\{\begin{matrix}Co_2^{III}A_5\end{matrix}\right\}\Theta_3$ verlangt:

	Berechnet.		Gefunden.	
Ammoniak	27,08		(27,40)	
Kobaltoxyd	26,43		26,30	
Salpetersäure	34,39	46,49	34,23	46,30
Salpetrige Säure	12,10		12,07	
	100,00		100,00	

Das salpetrig-salpetersaure Roseokobaltoxyd kann einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt werden ohne Zersetzung zu erleiden. Ich habe daher zu vorstehenden Versuchen das Salz meistens bei dieser Temperatur getrocknet zur Analyse verwandt; nur bei wenigen Versuchen wurde über Schwefelsäure getrocknetes Salz angewandt.

Die Bildung der sogen. Xanthokobaltsalze durch Einwirkung der aus Amylum und Salpetersäure entwickelten Dämpfe von Untersalpetersäure kann man durch verschiedene Gleichungen versinnlichen. So geben Gibbs und Genth für die Entstehung ihres schwefelsauren Xanthokobaltoxydes aus Kobaltsulfat, Ammoniak und Untersalpetersäure die Gleichung:

$$2(CoO,SO_3)+6.H_3N+2.NO_4+HO=$$
$$=NO_2.5.H_3N.Co_2O_3,2.SO_3+NH_4O,NO_5;$$

und zur Erklärung, wie bei Einwirkung der Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure auf eine ammoniakalische Lösung von Kobaltsulfat „salpetersaures Xanthokobalt" entstehen kann, die Gleichung:

$$2.CoO,SO_3+7.H_3N+NO_3+3.NO_4+2.HO=$$
$$=NO_2.5.H_3N.Co_2O_3,2.NO_5+2(NH_4O,SO_3)+NO_2.$$

Beide Bildungsgleichungen scheinen mir jedoch unrichtig und zwar deshalb, weil die stets bei dieser Einwirkung auftretende Entstehung salpetrigsaurer Salze gänzlich ausser Acht gelassen ist. Für die Entstehung des salpetrig-salpetersauren Roseokobaltoxyd aus Kobaltnitrat, Ammoniak und Untersalpetersäuredämpfen stellte ich früher schon die Bildungsgleichung auf:

$$2(CoN\Theta_3)+11.H_3N+4.N_2\Theta_4+3.H_2\Theta=$$
$$=5.H_3N.Co_2,N_2\Theta_8+4(H_4N,N\Theta_3)+2(H_4N,N\Theta_2)+N\Theta.$$

Zu bemerken ist noch, dass neben dem salpetrigsauren Ammoniak häufig auch noch Nitrite anderer Aminbasen, mit deren Studium und Untersuchung ich noch beschäftigt bin, gebildet werden. Um sich von der Gegenwart salpetrigsaurer Salze, z. B. in der bei Darstellung des s. g. Xanthokobaltnitrates abfallenden Mutterlauge zu überzeugen, kann man verschiedene Wege einschlagen. Zur Nachweisung der salpetrigen Säure bediene ich mich der Lösung des Cyankobaltkaliums, welche man erhält, indem man zu einer Kobaltlösung so lange Cyankalium fügt, bis sich das rothe Cyankobalt wieder gelöst hat; doch muss ich über die weitere Anwendung noch einige Worte vorausschicken. In diesem Journal Bd. **91**, S. 107 habe ich bereits in einer Notiz die Existenz einer neuen Kobaltverbindung — Nitrocyankobalt — mitgetheilt. Dieses entsteht, wenn man in die Cyankalium-Cyankobalt enthaltende Lösung die Dämpfe der salpetrigen Säure oder der Untersalpetersäure, nicht des Stickoxydes einleitet. Anstatt dieser freien Gase lässt sich auch sehr gut eine Lösung des Kaliumnitrites verwenden unter Zusatz weniger Tropfen Essigsäure. In einen wie im anderen Falle färbt sich die Flüssigkeit schön orangerosa, während sie bei Anwendung concentrirter Lösungen fast blutroth gefärbt ist.

Diese Einwirkung der salpetrigen Säure auf Cyankobalt-Cyankalium lässt sich, passend angewandt, nicht allein als gute Reaction auf Kobalt und Blausäure, sondern auch auf salpetrige Säure benutzen. Ueber die Empfindlichkeit der Reactionen u. s. w. werde ich in der Zeitschrift für analytische Chemie nähere Mittheilungen machen.

Setzt man nun zu einer Probe der vorhin erwähnten Mutterlauge Cyankalium und dann einige Tropfen Essigsäure, so tritt augenblicklich die schöne orangerosa Farbe auf, welche nur salpetrige und Untersalpetersäure, nicht aber Salpetersäure und Stickoxyd hervorzurufen vermag. — Bringt man in der Kälte zu der Lösung eines „Xanthokobaltsalzes" Cyankalium oder Cyankobalt-Cyankalium, dann einige Tropfen Essigsäure, so tritt die erwähnte Reaction nicht ein, weil die salpetrige Säure inniger an die Base gebunden ist, wie in den gewöhnlichen Nitriten.

Lässt man jedoch Cyankalium in der Wärme auf die wässerige Lösung des salpetrig-salpetersauren Roseokobaltes wirken, so erfolgt Zersetzung, indem die orangegelbe Farbe der Flüssigkeit verschwindet. Die vorzüglichsten Endproducte der Zersetzung sind Kaliumnitrit, Kobalticyankalium, Kaliumnitrat und Ammoniak. Neben letzterem lässt sich durch den Geruch, wahrscheinlich durch Zersetzung des im Ueberschuss vorhandenen Cyankaliums, Blausäure resp. Cyanammonium erkennen. Die Umsetzung versinnlicht folgende Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} Co_2(H_3^{III}N)_6 \\ 2N^{I}O_2.\ N^{I}O \end{matrix}\right\}O_3 + 6KCy = \left.\begin{matrix} Co_2 \\ Cy_6 \\ K_3 \end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix} NO_2 \\ K \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} NO \\ K \end{matrix}\right\}O + 5H_3N.$$

Um sich von der bei dieser Umsetzung auftretenden salpetrigen Säure zu überzeugen, kann man folgenden Versuch anstellen: In einem Proberöhrchen erhitzt man etwas von der Lösung des salpetrig-salpetersauren Roseokobaltoxydes mit einem kleinen Ueberschusse von Cyankalium und erhält so nach einigen Minuten eine farblose Flüssigkeit. Giebt man jetzt so viel von der Lösung eines Kobaltsalzes (z. B. Chlorkobalt) hinzu, dass sich das niederfallende Cyankobalt wieder im Ueberschusse des Cyankaliums löst, und setzt jetzt einen oder mehrere Tropfen Essigsäure hinzu, so entsteht sofort das prächtig orangerosafarbene Nitrocyankobalt.

2. *Salpetrig-oxalsaures Roseokobaltoxyd* (oxalsaures Xanthokobalt).

Obgleich durch die vorher mitgetheilten Versuche schon entschieden war, dass in den s. g. Xanthokobaltsalzen nicht Stickoxyd, sondern salpetrige Säure enthalten ist, so habe ich, mehr um die Methode zur Bestimmung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure auch bei Gegenwart von Oxalsäure zu prüfen, weitere Versuche angestellt. Diese ergaben zugleich, dass die von Gibbs und Genth aufgestellte Formel für ihr oxalsaures Xanthokobalt nicht die richtige ist.

Nimmt man die von diesen Chemikern aufgestellte For-

mel: $NO_2\overset{\frown}{.}5H_3N\overset{\frown}{.}Co_2N_3 2C_2O_3 + 5HO$ als die richtige an, so enthielte diese Verbindung nur 1 Atom wirksamen Sauerstoff oder gleich 2,54 p.C. Ist aber salpetrige Säure an Stelle von Stickoxyd, so müssten 2 Atome wirksamer Sauerstoff oder = 5,08 p.C. darin enthalten sein.

Versuch I. — 0,204 Grm. des nach völligem Auspressen noch mehrere Tage über Schwefelsäure getrockneten Salzes gebrauchten nach der früher mitgetheilten Methode bestimmt:

	C.C. Zinnchlorür	C.C. Jodlösung	C.C. Zinnchlorür, corr.
	20,2	9,6	16,89
	21,0	12,0	16,86
	22,0	15,2	16,76
	24,0	20,8	16,83
	26,0	26,6	16,83
Im Mittel	22,64	16,84	16,83

Relation der Zinnchlorürlösung zur Jodlösung wie 10:29.

Die Verbindung enthält daher wirksamen Sauerstoff

$$\frac{16{,}83.\ 0{,}074523}{0{,}204} = 6{,}14 \text{ p.C.}$$

Versuch II. — 0,2 Grm. der wie oben angegeben getrockneten Verbindung erforderten:

	C.C. Zinnchlorür	C.C. Jodlösung	C.C. Zinnchlorür, corr.
	18,0	7,2	15,52
	18,5	8,8	15,47
	19,0	10,3	15,45
	20,0	13,5	15,38
Im Mittel	18,88	9,92	15,45

Relation der Zinnchlorürlösung zur Jodlösung wie in Versuch I.

Der Gehalt an wirksamem Sauerstoff ist daher:

$$\frac{15{,}45.\ 0{,}074523}{0{,}2} = 5{,}76 \text{ p.C.}$$

Das Mittel beider Versuche ergiebt 5,95 p.C.

Es wäre somit, wenn man die von Gibbs und Genth aufgestellte Formel gelten liesse, jedoch mit dem Unterschiede, dass salpetrige Säure statt Stickoxyd in diesen Verbindungen fungirt, statt 5,08 p.C. 5,95 p.C. gefunden worden. Eine Differenz von fast 1 Procent liess sich aber nach dem

mit grösster Sorgfalt angestellten Versuche nicht erklären; es musste sonst eine Unrichtigkeit obwalten. Um aus dem gefundenen wirksamen Sauerstoff zunächst den Gehalt der Verbindung an Kobaltoxyd und salpetriger Säure zu erfahren, lässt sich folgender Ideengang einschlagen: Nennen wir die unbekannte Menge des Kobaltoxydes c, die der salpetrigen Säure s, so haben wir, da ein Molekül wirksamer Sauerstoff, (16) ein Atom Kobaltoxyd (83) und ein Atom salpetrige Säure (38) anzeigt, folgende Proportion: $16 : (83 + 38) = 5{,}95 : c + s$, woraus $c + s = 44{,}31$. Bezeichnen wir nun mit m die im Kobaltoxyd enthaltene Menge wirksamen Sauerstoff und mit n die in der salpetrigen Säure enthaltene so ist $n + m = 5{,}95$ oder $n = 5{,}95 - m$.

Da in unserem Falle ein halbes Molekül des gefundenen Sauerstoffs einem Atom Kobaltoxyd entspricht, so ist $c = \frac{m.\ 83}{8}$. Addiren wir die Werthe für c und s und setzen wir für n seinen Werth $5{,}95 - m$, so erhalten wir:

$$\frac{m.\ 83}{8} + \frac{(5{,}95 - m)\ 38}{8} = 44{,}31$$

und hieraus $m = 2{,}853$ und n somit 3,097. c ist daher $\frac{2{,}853.83}{8} = 29{,}59$ und $s = 44{,}31 - 29{,}59 = 14{,}72$. Die Menge der in der Verbindung enthaltenen salpetrigen Säure betrug somit 14,72, die Menge des Kobaltoxydes 29,59 p.C. Zur Controle dieser so berechneten Menge Kobaltoxyd wurde eine Bestimmung des Kobaltgehaltes der Verbindung vorgenommen, indem das mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknete Salz im Platintiegel mit concentrirter reiner Schwefelsäure vorsichtig zersetzt und das Kobalt als Kobaltsulfat gewogen wurde. Der Gehalt an Kobalt ergab sich hiernach bei zwei Bestimmungen zu 20,90 und 20,80 p.C., entsprechend 29,33 p.C. Kobaltoxyd. Zwei Bestimmungen auf anderem Wege (siehe Seite 181) gaben 20,76 und 21,07 p.C. Kobalt, im Mittel 29,41 p.C. Kobaltoxyd. Gibbs und Genth fanden 21,01 und 21,06 Kobalt, entsprechend 29,58 p.C, Kobaltoxyd. Die Menge Oxalsäure, welche diese Chemiker fanden*), betrug nach zwei Versuchen 25,70 und

*) a. a. O. S. 59.

25,99 oder im Mittel 25,85. Diese Ergebnisse der Analyse zeigen aber, dass das salpetrig-oxalsaure Roseokobaltoxyd oder das Xanthokobaltoxalat sowohl salpetrige Säure enthält, als auch, dass das Salz kein Krystallwasser enthält. Beide Punkte ergeben sich aus meinen oben angeführten Analysen und letzterer selbst auch aus den Analysen von Gibbs und Genth. Das salpetrig-oxalsaure Roseokobaltoxyd besitzt daher die Formel:

$$5.H_3N.Co_2O_3, NO_3, C_4O_6 = \left.\begin{matrix} \overset{III}{Co_2}A_5 \\ \overset{II}{C_2}O_2.N\overset{I}{O} \end{matrix}\right\} O_3.$$

	Theorie		Gibbs u. Genth		Versuche Braun		
Ammoniak	85	30,57	—	—	—	—	
Kobaltoxyd	83	29,86	29,58	29,33	29,41	29,59	44,31
Salpetrige Säure	38	13,67	—	—	—	14,72	
Oxalsäure	72	25,90	25,85	—	—	—	
	278	100,00					

Beim Erhitzen wird das salpetrig-oxalsaure Roseokobaltoxyd unter schwacher Verpuffung zersetzt, indem schwarzes Kobaltoxydul als Rückstand bleibt.

0,318 Grm. lieferten in geschlossenem Platintiegel erhitzt 0,084 Grm. eines schwarzen Oxydes (=26,41 p.C.), welches mit Wasserstoff reducirt 0,066 Grm. Kobalt=20,76 p.C. ergab.

0,465 gaben 0,1245 Grm. Rückstand=26,8 p.C. der Verbindung und 0,098 Grm. Kobalt=21,07 p.C.

Das salpetrig-oxalsaure Roseokobaltoxyd lässt beim Glühen Rückstand, diesen als Kobaltoxydul betrachtet:

Berechnet.	Gefunden.	
26,97	26,41	26,80 p.C.

Das Kobaltoxydul enthält:

	Berechnet.		Gefunden.		
Kobalt	78,67	78,57	78,71	78,64	im
Sauerstoff	21,33	21,43	21,29	21,36	Mittel
	100,00	100,00	100,00	100,00	

Die bei der Zersetzung des Salzes auftretende Kohlensäure bewirkt, dass sich kein Kobaltoxydoxydul, sondern nur Kobaltoxydul bilden kann (vgl. Russel, Annalen d. Ch. **126**, 322). Auf diesem Wege lässt sich daher auch reines Kobaltoxydul erhalten; doch empfiehlt sich derselbe,

der Darstellung des Roseokobaltnitroxalates wegen, gerade nicht durch seine Einfachheit.

Die durch Erhitzen der Verbindung stattfindende Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$5.H_3N.Co_2,N\ddot{O}_3,\ddot{C}_2\ddot{O}_3=Co_2\ddot{O}+2.\ddot{C}\ddot{O}_2+N\ddot{O}+5.H_3N.$$

Mit Cyankalium in wässeriger Lösung erhitzt, zeigt das salpetrig-oxalsaure Roseokobaltoxyd ganz dasselbe Verhalten wie das entsprechende Salz der Salpetersäure. Die Umsetzung versinnlicht das Schema:

$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{Co_2}(H\ N)_5\\ \overset{II}{\ddot{C}_2\ddot{O}_2}.\overset{I}{N\ddot{O}}\end{matrix}\right\}\ddot{O}_3+6KCy=\left.\begin{matrix}Co_2\\ Cy_6\\ K_3\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}\ddot{C}_2\ddot{O}_2\\ K_2\end{matrix}\right\}\ddot{O}_2+\left.\begin{matrix}N\ddot{O}\\ K\end{matrix}\right\}\ddot{O}+5H_3N.$$

Die salpetrige Säure kann hierbei ganz auf die oben angeführte Art nachgewiesen werden.

3. *Salpetrigsaures Roseokobaltferrocyanür* (Ferrocyanxanthokobalt).

Fügt man zu der Lösung von reinem salpetrig-salpetersauren Roseokobaltoxyd eine Lösung von reinem Blutlaugensalz, so erhält man nach kurzer Zeit schön orangerothe, glänzende prismatische Krystalle einer Ferrocyanverbindung des Roseokobaltoxydes, welche von ihren Entdeckern „Ferrocyanxanthokobalt" bezeichnet wurde. Ist das Aminnitrat jedoch nicht vollständig rein, so erhält man keine Krystalle, sondern die Flüssigkeit trübt sich und setzt nach einiger Zeit einen lachsfarbigen Niederschlag ab. Es tritt hier offenbar eine Zersetzung ein, die sich nach meinen Beobachtungen auch dadurch kundgiebt, dass ein Theil des Ferrocyans sich in Ferridcyan umwandelt.

Gibbs und Genth berechnen aus ihren Analysen als einfachste Formel für das Ferrocyanxanthokobalt:

$$\widehat{NO_2.5H_3N}.\widehat{Co_2O}\,Cy_2+FeCy+7.HO.$$

Nach den vorstehenden Untersuchungen ist aber nicht NO_2, sondern NO_3 in diesen Kobaltaminverbindungen enthalten und auch die eben erwähnte Cyanverbindung muss, da sie durch Wechselzersetzung des Ferrocyankaliums mit dem salpetrig-salpetersauren Salze entstand, die enger an die

Base gebundene salpetrige Säure enthalten. Die Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs nach der früher mitgetheilten Methode ergab bei dieser Cyanverbindung keine übereinstimmenden Resultate. Jedoch wurde eine Bestimmung der zwei Bestandtheile Eisen nnd Kobalt vorgenommen und gefunden, dass beide zusammen 24,6 p.C. der Verbindung betragen. Das Eisen wurde vom Kobalt durch essigsaures Natron getrennt, es wurden gefunden 8,21 p.C., doch zeigte es noch in Spuren einen Gehalt von Kobalt. Aus der Differenz 24,60 — 8,21 ergiebt sich letzteres zu 16,39 p.C. — Diese Werthe, welche mit den von Gibbs und Genth ermittelten übereinstimmen, führen zu der Formel:

$$5.H_3N.Co_2O, Cy_2, NO_3, FeCy_2 + 6.HO$$

oder verdreifacht zu der Formel:

$$5.H_3N.Co_2O_2, 3.NO_3 + 2.(5.H_3N.\overset{III}{Co_2}Cy_3) + 3.FeCy + 18.HO.$$

Typisch geschrieben würde sich diese Verbindung von den gemischten Typen Wasserstoff und Wasser ableiten lassen oder von dem Typus der Ferrocyanwasserstoffsäure*) und dem Typus Wasser secundäre Form:

$$\left\{\begin{matrix} Fe_2 \\ \ddot{C}_6N_6 \\ H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\ddot{O}_2 \qquad \left\{\begin{matrix} Fe_2 \\ \ddot{C}_6N_6 \\ 2.(\overset{III}{Co_2}A_5) \\ 2.\overset{I}{N}\ddot{O} \end{matrix}\right\}\ddot{O}_2.$$

Eine so formulirte Cyanverbindung steht aber bis jetzt ganz isolirt da. Sie kann aber recht gut mit den Cyaneisenverbindungen verglichen werden, indem man sie als die Doppelverbindung eines dem Berlinerblau in seiner Zusammensetzung correspondirenden Ferrocyanroseokobalts mit dem neutralen salpetrigsauren Roseokobaltoxyd auffasst:

$$\left\{\begin{matrix} 3.Fe_2 \\ 3.\ddot{C}_6N_6 \\ 4.\overset{III}{Co_2}A_5 \end{matrix}\right\} + 2.\left(\begin{matrix} \overset{III}{Co_2}A_5 \\ 3.\overset{I}{N}\ddot{O} \end{matrix}\right\}\ddot{O}_2\ \Big)$$

Wie diess Ferrocyankobalt für sich bis jetzt noch nicht mit Sicherheit gekannt ist, so konnte auch das Nitrit für sich bis jetzt noch nicht erhalten werden; doch glaube ich, die erstere beider Verbindungen bereits unter den Händen

*) Vgl. Annalen d. Chemie **125**, 166.

zu haben. Wie früher schon (a. a. O. S. 167) berichtet, entsteht beim Zusammenbringen einer Lösung von Ferrocyankalium und wasserfreiem Roseokobaltchlorid ein chocoladebrauner Niederschlag, welchen ich als ein mit dem Berlinerblau corresponirendes Ferrocyanroseokobalt $\left\{\begin{matrix}3.Fe_2\\3.\overline{C}_6N_6\\4.(\overset{III}{Co_2}A_5)\end{matrix}\right\}$ betrachte. Bei der Schwierigkeit, diese Verbindung vollkommen rein von Zersetzungsproducten zu erhalten, ist es mir trotz vielfacher Bemühung noch nicht gelungen, übereinstimmende analytische Resultate zu erzielen. Hat die Verbindung wirklich die oben angeführte Zusammensetzung, worauf der durch die Analyse gefundene Gehalt an Eisen und Kobalt allerdings hindeutet, so muss sich dieselbe durch Umsetzung dreier Moleküle Ferrocyankalium mit vier Molekülen Kobaltipentaminchlorid bilden:

$$3\left\{\begin{matrix}Fe_2\\\overline{C}_6N_6\\K_4\end{matrix}\right\}+4.\left\{\begin{matrix}\overset{III}{Co_2}A_5\\Cl_3\end{matrix}\right\}=\left\{\begin{matrix}3.Fe_2\\3.\overline{C}_6N_6\\4.\overset{III}{Co_2}A_5\end{matrix}\right\}+12.KCl.$$

Als ich die äquivalenten Mengen beider Körper in der Wärme mit einander vereinigte (um vielleicht auf diesem Wege ein reineres Präparat zu erhalten), entstand ein grün gefärbter Niederschlag, welcher sich an der Luft allmählich dunkler färbte und endlich eine dunkelbraune Farbe zeigte. Die abfiltrirte Flüssigkeit war klar und von orangerother Farbe; nach einiger Zeit trübte sich dieselbe, zeigte schwachen Geruch nach Ammoniak und setzte einen braunen Niederschag ab. Bemerkenswerth ist hierbei, dass das Filtrat nach dem Ansäuern mit Essigsäure keine Fällung mit Eisenchlorid, wohl aber mit Eisenchlorür gab. Diess zeigt dass wenigstens ein Theil der Verbindung in der Art eine weitere Veränderung erlitten hat, als eine Ferricyanverbindung neben freigewordenem Ammoniak gebildet wurde. — Berücksichtigt man, dass das Ferricyanroseokobalt in der Wärme ganz ähnliche Erscheinungen darbietet, so lässt sich mit einiger Sicherheit annehmen, dass bei der Umsetzung des Blutlaugensalzes mit Kobaltipentaminchlorid zuerst Ferricyanroseokobalt gebildet wird, welches dann zum grössten Theile in Ferrocyanroseokobalt zerfällt:

$$9.\ \left\{\begin{matrix}Fe_2\\ \mathfrak{C}_6N_6\\ K_4\end{matrix}\right\} + 12\ \left\{\begin{matrix}\overset{III}{Co_2}A_5\\ Cl_3\end{matrix}\right\} = 9.\left\{\begin{matrix}\overset{III}{fe_2}\\ \mathfrak{C}_6N_6\\ \overset{III}{Co_2}A_5\end{matrix}\right\} + 3.(\overset{III}{Co_2}A_5) + 36KCl$$

$$\text{und } 9.\ \left\{\begin{matrix}Fe_2\\ \mathfrak{C}_6N_6\\ \overset{III}{Co_2}A_5\end{matrix}\right\} + 3.\ \overset{III}{Co_2}A_5 = 3.\left\{\begin{matrix}3Fe_2\\ 3\mathfrak{C}_6N_6\\ \overset{III}{4Co_2}A_5\end{matrix}\right\}$$

Die directe Darstellung des salpetrigsauren Roseokobaltferrocyanürs durch Einwirkung der aus Amylum und Salpetersäure entwickelten Dämpfe von Untersalpetersäure auf ammoniakalisches Wasser, worin fein gepulvertes Ferrocyankobalt so behandelt wurde, entstand ein braunschwarzes bis cacaofarbiges Pulver, welches alle Eigenschaften des Ferricyankobalt-Ammoniaks zeigte.

Lässt man auf ein Molekül wasserfreies Roseokobaltchlorid 3 Moleküle Kaliumnitrit in zugeschmolzenen Glasröhren auf einander wirken, so resultiren, wie ich bereits früher schon erwähnt habe, braungelbe prismatische Krystalle, welche vermuthlich das mit dem Ferrocyanroseokobalt zu salpetrigsaurem Ferrocyanroseokobalt verbundene Roseokobaltnitrit darstellten:

$$\left\{\begin{matrix}\overset{III}{Co_2}A_5\\ Cl_3\end{matrix}\right\} + 3.\left\{\begin{matrix}K\\ N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta = \left\{\begin{matrix}\overset{III}{Co_2}A_5\\ 3.N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 3.KCl.$$

Die Analyse, welche jedoch wegen Mangel an Material auf Vollständigkeit noch keinen Anspruch machen kann, ergab, dass die Verbindung chlorhaltig ist und dass nach den Bestimmungen des Kobalts und der salpetrigen Säure der Verbindung sehr wahrscheinlich die Formel:

$$4.H_3N,\ Co_2O_3,\ 2.NO_3,\ Cl = 2.N\Theta\left\{\begin{matrix}\overset{III}{Co_2}A_4\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

zukommt.

Hiernach erscheint es als sehr wahrscheinlich, dass noch andere Kobaltaminverbindungen existiren, welche in derselben Beziehung zu den Fuscokobaltsalzen stehen, wie die s. g. Xanthokobaltsalze zu den Roseokobaltsalzen. Mit dem genaueren Studium dieser Verbindungen bin ich gegenwärtig noch beschäftigt.

Nachdem durch vorstehende Untersuchungen auf experimentellem Wege dargethan worden, dass die s. g. Xanthokobaltsalze salpetrige Säure enthalten, bleibt uns noch übrig, daran einige Bemerkungen über die Formulirung dieser Verbindungen zu knüpfen. Für die Betrachtung der s. g. Xanthokobaltsalze als Roseokobaltoxydsalze, welche als constanten Bestandtheil salpetrige Säure (oder als Säureradical Nitrosyl NO) enthalten, führe ich folgende Gründe an.

1) Durch Einwirkung der salpetrigen Salpetersäure auf die neutralen oder die basischen (Purpureosalze) Roseokobaltsalze entstehen durch Aufnahme von salpetriger Säure die s. g. Xantho- oder die salpetrigsauren Roseokobaltoxydsalze:

$$\left.\begin{matrix}2.\overset{\text{III}}{Co_2}A_5\\3.\overset{\text{II}}{SO_3}\end{matrix}\right\}O_6 + NO\left\{\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}\right\}O + 2.H_2O = 2.\left.\begin{matrix}\overset{\text{III}}{Co_2}A_5\\\overset{\text{II}}{SO_2}.NO\end{matrix}\right\}O_3 + \left\{\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2.\left\{\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\text{III}}{Co_2}A_5\\Cl_3\end{matrix}\right\} + 2.\left\{\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}\right\}O + 2.H_2O = \left.\begin{matrix}\overset{\text{III}}{Co_2}A_5\\2.\overset{\text{I}}{NO_2}.\overset{\text{I}}{NO}\end{matrix}\right\}O_3 + \left\{\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O + 3.HCl.$$

2) Durch Säuren zerfallen die s. g. Xanthokobaltsalze bei Anwendung von Wärme in die neutralen oder basischen Roseokobaltoxydsalze, wobei die salpetrige Säure wie die andere Säure ausgetrieben wird, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\text{III}}{Co_2}A_5\\2.\overset{\text{I}}{NO_2}.\overset{\text{I}}{NO}\end{matrix}\right\}O_3 + 3.HCl = \left.\begin{matrix}\overset{\text{III}}{Co_2}A_5\\Cl_3\end{matrix}\right\} + 2.\left\{\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O + \left\{\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O.$$

3) Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure u. s. w. zerlegen schon in der Kälte die s. g. Xanthokobaltsalze und machen die salpetrige Säure, jedoch ohne Aufbrausen, allmählich frei. Sie zeigen in dieser Beziehung von den gewöhnlichen salpetrigsauren Salzen ein abweichendes Verhalten.

4) Die s. g. Xanthokobaltsalze ähneln in dem sub 3 Mitgetheilten dem salpetrigsauren Kobaltoxydkali, welches

durch Säuren in der Kälte auch nicht merklich angegriffen wird. — Dass das salpetrigsaure Kobaltoxydkali durch Säuren (wenn diese nicht höchst concentrirt angewandt werden) seine salpetrige Säure nicht leicht abgiebt und abgeben kann, geht unter Anderem aus einer Entstehungsweise dieses Salzes hervor. Lässt man z. B. auf die Lösung von 2 Molekülen Kobaltsulfat und 3 Mol. Kaliumsulfat die Dämpfe von Untersalpetersäure oder salpetriger Säure einwirken, so entsteht nach einiger Zeit unter Freiwerden von Schwefelsäure und Salpetersäure salpetrigsaures Kobaltoxydkali:

$$2.\left.\begin{matrix}K_2\\ SO_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Co_2\\ SO_2\end{matrix}\right\}O_2 + 6.\left.\begin{matrix}NO_2\\ NO\end{matrix}\right\}O + 3.H_2O =$$

$$= \left(\left.\begin{matrix}Co_2'''\\ H(NO)_2'\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}K_3\\ (NO)_3'\end{matrix}\right\}O_3\right) + \left.\begin{matrix}KH\\ SO_2\end{matrix}\right\}O_2 + 3.\left.\begin{matrix}NO_2\\ NO_2\end{matrix}\right\}O + NO.$$

Betrachtet man diese verschiedenen Reactionen und vergleicht die Xanthokobaltsalze mit dem salpetrigsauren Kobaltoxydkali z. B., so ergiebt sich, dass die salpetrige Säure darin ziemlich innig an die Basis gebunden ist. Diese starke Verwandtschaft der salpetrigen Säure zu Kobaltoxyd macht es auch erklärlich, dass bei der Wechselzersetzung eines Xanthokobaltsalzes mit einem anderen Salze die salpetrige Säure nicht substituirt wird:

$$\left.\begin{matrix}Co_2'''A_5\\ SO_2''.NO'\end{matrix}\right\}O_3 + 2.BaCl = \left.\begin{matrix}Co_2'''A_5\\ NO'\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Ba_2\\ SO_2''\end{matrix}\right\}O_2.$$
$$Cl_2$$

Eine durchaus hiervon verschiedene Ansicht über die Zusammensetznng der s. g. Xanthokobaltoxydsalze finden wir im **123.** Bd. pg. 44 d. Annal. d. Ch. ausgesprochen. Dort glaubt man nicht annehmen zu dürfen, dass etwa das dritte acide Wasserstoffäquivalent in den Purpurokobaltsalzen durch Säureradical ersetzt wird, „denn in diesem Falle müsste ein Roseosalz entstehen und die Eigenschaften der Xanthosalze sind ja von den Roseosalzen wesentlich verschieden." Aber worin liegt denn die Verschiedenheit? Doch nur darin, dass die Xanthokobaltsalze als constante Säure salpetrige Säure enthalten, oder darin, dass das eine acide Wasserstoffäquivalent in den basischen Roseokobaltoxydsalzen (den Pur-

pureosalzen) durch das Säureradical NO substituirt wird. — Die Beziehungen, welche zwischen den s. g. Xanthokobalt- und den basichen Roseokobaltsalzen herrschen, werden durch die nach dieser Ansicht aufgestellten Formeln vollkommen angedeutet. Für die Roseokobalt- oder die Kobaltipentaminsalze können wir folgende generelle Formeln aufstellen:

$\overset{III}{Co_2}A_5\}O_3$ $R_3\}$	$\overset{III}{Co_2}A_5\}O_3$ $R_2H\}$	$\overset{III}{Co_2}A_5\}O_3$ $R_2NO\}$
Neutrale Roseokobaltsalze.	Basische Roseokobaltsalze.	Salpetrigs. Roseokobaltsalze.
(Roseokobaltsalze nach Gibbs u. Genth.)	(Purpureokobaltsalze nach G. u. G).	(Xanthokobaltsalze nach G. u. G).

R bedeutet ein einatomiges Säureradical.

Man kann, wie früher schon (a. a. O. S. 174) angedeutet worden, die Xanthokobaltsalze auch so durch Formeln ausdrücken, dass sie als die Doppelverbindungen von Roseokobaltsalzen mit salpetrigsaurem Roseokobalt erscheinen. Das salpetrig-oxalsaure Roseokobalt wäre dann:

$$\left(\begin{matrix} \overset{III}{Co_2}A_5\}O_3 \\ 3.\overset{II}{C_2}O_2\}O_3 \\ \overset{III}{Co_2}A_5\} \end{matrix} + 3.\overset{III}{Co_2}A_5\}O_3 \right).$$

Bei einer Wechselzersetzung würde dann das salpetrigsaure Roseokobalt seine Säure nicht austauschen, sondern nur die Säure des anderen Roseokobaltsalzes, hier z. B. die Oxalsäure, in Action treten.

XXIV.

Notizen.

1) Ueber den färbenden Bestandtheil des blauen Forest Marmor's.

In dem als Forest Marmor bekannten Gliede des Oolithengebirges zeigen sich dunkle Streifen oder Bänder, die

A. H. Church (Journ. of the chemical society, Novbr. 1864) auf ihr Pigment untersuchte. Eine eingehende Prüfung sowie eine Vergleichung der hellen mit den dunklen Partien des Gesteins führt den Verf. zu dem Schlusse, dass die Farbe der letzteren von Eisenkies herrührt.

---

2) Ueber das Vorkommen von Nickel in Blei und seine Gewinnung nach dem Pattinson'schen Process.

W. Baker (Journ. of the chemical society, Novbr. 1864) untersuchte mehrere Sorten englischen Bleis in Bezug auf ihren Gehalt an Kobalt, fand statt dessen aber durchgängig Nickel in Quantitäten von 0,0007—0,0057 p.C. Durch den Pattinson'schen Process konnte das Nickel in dem nicht krystallisirten Theil des Bleis concentrirt werden, indem dieser nach zweimaligem Krystallisiren der Masse in einem Falle bis zu 0,0072 p.C. davon enthielt. In einer anderen Sorte konnte durch directe Analyse kein Nickel nachgewiesen werden, wohl aber in dem nach dem Krystallisiren zurückbleibenden $\frac{1}{10}$ der Gesammtmasse betragenden Theile. Weitere Versuche ergaben dasselbe Resultat.

---

3) Ueber die Wirkung von Brom und Jod auf Allylen.

Oppenheim (Compt. rend. t. **58**, p. 1047) hat sich zur Darstellung des Allylens des von Sawitzsch angegegebenen Verfahrens bedient. Das angewendete Propylenbromür war anfänglich aus rohem Allyljodür bereitet worden, was aber unvortheilhaft ist. Der Siedepunkt dieser Bromüre steigt von 40 bis 210°, und es sind alle durch fractionirte Destillation erhaltenen Producte jodhaltig. Der grösste Theil dieser unreinen Bromüre, welcher zwischen 120 und 180° übergeht wird durch alkoholische Kalilösung fast vollständig in bromirtes Propylen umgewandelt. Eben so wenig ist die Methode empfehlenswerth, Elainsäure-, Amylalkohol- oder Petroleumdämpfe durch eine rothglühende Röhre zu leiten.

Das auf die eine oder die andere Weise dargestellte bromirte Propylen liefert Allylen von gleichen Eigenschaften, es verbindet sich mit Brom und löst sich in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. Da das Allylgas sehr löslich in Alkohol und ziemlich löslich in Wasser ist, so muss man es in concentrirter Kochsalzlösung auffangen.

Lässt man in einen mit Allylen gefüllten Ballon im Schatten tropfenweise Brom fallen, so bildet sich augenblicklich eine klare durchsichtige Flüssigkeit, die aus zwei verschiedenen Bromüren besteht. Operirt man im Sonnenlicht, so entwickelt sich auf Zusatz des ersten Tropfens Brom Bromwasserstoff und es entsteht eine theilweise verkohlte Flüssigkeit, die bromirte Producte enthält, welche noch nicht isolirt werden konnten. Die zwei Bromüre, welche man im Schatten erhält, können durch Destillation in der Leere in reinem Zustand erhalten werden.

Das *Allylendibromür*, $C_3H_4Br_2$, ist eine farblose, süsslich schmeckende Flüssigkeit, deren Dämpfe die Augen stark reizen. Spec. Gew. 2,05 bei 0°. Sie siedet an der Luft ohne sich zu zersetzen; der grösste Theil geht bei ungefähr 132° über, aber auch die zwischen 126° (Beginn des Siedens) und 132°, sowie die zwischen 132 und 138° übergehende Flüssigkeit enthält noch Allylendibromür. Durch ihren Siedepunkt unterscheidet sich die Verbindung sehr gut von ihren Isomeren: dem Dibromwasserstoff-Glycid, welches bei 151—152° siedet (Reboul) und dem zweifach gebromten Propylen, welches bei 120° siedet (Cahours). Es verbindet sich im Schatten mit Brom ohne Bromwasserstoffentwickelung.

Allylentetrabromür, $C_3H_4Br_4$, ist das hauptsächlichste Product der Einwirkung von Brom auf Allylen. Es ist eine farblose stark campherartig riechende Flüssigkeit; spec. Gew. 2,94 bei 0°; destillirt unter 1 Centim. Druck fast vollständig zwischen 110—130°, entwickelt aber an der Luft destillirt Bromwasserstoff. Der Siedepunkt liegt zwischen 225—230°, ist also niedriger als der des Bromürs des Dibromwasserstoff-Glycids (250—252° Reboul) und nähert sich dem des Bromürs des zweifach-gebromten Propylens

(226° Cahours). Quecksilber wirkt bei 160° nicht auf das Tetrabromür, verkohlt es aber bei 130° vollständig.

Jod verbindet sich schwierig mit Allylen. 1 Liter Allylen mit 2 Aeq. Jod in einem verschlossenen Ballon während 14 Tagen der Sonne ausgesetzt, hatten sich nur unvollständig verbunden. Am Boden des Ballon fanden sich einige Tropfen von Allylendijodür; dasselbe entsteht auch beim Erwärmen im Wasserbad nicht leichter, wohl aber wenn man statt des trocknen Jods eine Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff oder Jodkalium anwendet.

Das *Allylendijodür*, $C_3H_4J_2$, ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich beim Destilliren zersetzt und sich bei Zusatz von Brom unter Abscheidung von Jod und beträchtlicher Erwärmung in Tetrabromür umwandelt.

---

4) Notiz über Schwefelwasserstoffentwickelung.

Alle constanten Apparate für die Entwickelung dieses Gases geben nach kurzem Gebrauch schlechte Wirkung.

Meistens ist diess der Krystallisation, der Diffusion des Gases durch die Flüssigkeit nach der Luft oder dem wiederholten Zurücktreten der meist gesättigten Säure zuzuschreiben. Lässt man die Apparate intermittirend wirken, so bedeckt sich das Schwefeleisen mit einer Art basischen Oxydsalzes, das nicht mehr in Schwefelsäure löslich ist. Die ganze Entwickelung wird dann gehemmt.

Wenn man in diesem Falle das Schwefeleisen mit Wasser abspült und im feuchten Zustande starke Kali- oder Natronlösung darauf einwirken lässt, so verbessert es sich; mit Säure giebt das Schwefeleisen dann wiederum regelmässige Entwickelung. Auch eine Art passives Schwefeleisen kann durch Kali wieder gut gemacht werden.

Sehr bequem ist es auch, kleine Entwickelungsapparate nach Mohr mit Schwefeleisen gefüllt mit Kali aufzubewahren.

Delft, 10. November 1864. L. C. Levoir.

---

5) Chilenische Mineralien.

J. Domeyko (Compt. rend. t. **38**, p. 556) hat folgende in Chile aufgefundenen Mineralien analysirt.

1) Ein *Bleioxychlorojodür*, welches amorphe 2 Mm. dicke Krusten auf Bleiglanz bildet und die Zusammensetzung hat:

Bleioxyd	47,1	$2Pb(Cl_2J)3.PbO.$
Chlorblei	22,8	
Jodblei	18,7	
Verschiedene Substanzen	9,5	
	98,1	

Abgesehen von dem wissenschaftlichen Interesse, welches eine so absonderliche Zusammensetzung darbietet, ist das Mineral auch in industrieller Hinsicht von Wichtigkeit als eine reiche Quelle für Jod; es giebt beim Glühen im verschlossenen Gefäss 10 p.C. Jod.

2) *Wismuthsilber von Copiapo.* Der Verf. hat dasselbe schon 1845 in einer anderen Mine von Copiapo gefunden und beschrieben; es scheint die Formel zu haben: Ag_6Bi.

3) *Natürliches Silberamalgam.* Ausser den von Cordier, Heyer und Klaproth analysirten Amalgamen $AgHg_2$, und $AgHg_3$ von Moschellandsberg und Allemont, hat Domeyko früher ein drittes von der Formel Ag_6Hg unter dem Namen Arquerit beschrieben; nunmehr hat er ein solches von der Formel Ag_5Hg_3 gefunden. Es ist übrigens bekannt, dass sich das Quecksilber in allen Verhältnissen mit Silber verbinden kann.

4) Das von dem Verf. analysirte Selensilber-Kupfer ist kein neues Mineral, es ist identisch mit dem von Berzelius in Schweden gefundenen *Eukairit*, nur findet es sich in Chile reichlicher als dort.

5) Ebenso ist das Schwefelkupferwismuth von Cerro Blanco (Copiapo) kein neues Mineral, sondern identisch mit dem von Schneider in Tannenbaum bei Johanngeorgenstadt gefundenen *Tannenit*.

6) Endlich scheint das fasrige basisch-schwefelsaure Kupferoxyd von El Cobra bei Atacama, welches sich vom Brochantit durch 1 Aeq. Wasser unterscheidet, identisch mit dem von Berthier analysirten mexikanischen Mineral $4(CuO)SO_3 + 4.HO$ zu sein.

XXV.

Ueber ein vereinfachtes und richtigeres Verfahren, die Alkalien quantitativ zu bestimmen.

Von

Dr. **Hugo Laspeyres** in Heidelberg.

Bei meinen chemisch-analytischen Arbeiten über die Melaphyre Rheinbayerns und der preussischen Rheinprovinz in dem Labortorium des Herrn Bunsen stiess ich mit der Bestimmung der Alkalien auf noch grössere Schwierigkeiten, als sonst schon mit Silicaten und andern Gesteinen verbunden sind, weil die Melaphyre sehr reich an Magnesia (durchschnittlich 7,75 p.C.) und sehr arm an Kali (durchschnittlich 0,78 p.C.) sind und dabei soviel Natron enthalten, dass sich eine grosse Menge Magnesia mit Natronsalz zu einem löslichen, schwer zerlegbaren Doppelsalze unbekannter Constitution vereinigt.

Die beste Methode wohl zur quantitativen Bestimmung der Alkalien neben den alkalischen Erden und Erden, die von Herrn Bunsen (Pogg. Ann. d. Ph. u. Ch. **90**, 103) versagte ihren Dienst, indem ich selbst bei 12 mal wiederholten Ausfällungen der Magnesia mit Ammoniak und 1½-fach kohlensaurem Ammoniak und nachherigem 3 maligen Kochen und Glühen mit Quecksilberoxyd nicht die Magnesia vollständig von den Alkalien zu scheiden im Stande war, sondern nur bei jeder Wiederholung dieser Manipulation an Alkalien einbüssen musste. Die Methode des Herrn Scheerer, Theilung der Lösung von Chloralkalien und Chlormagnesium zu getrennter Bestimmung dieser Stoffe ist nur dann anwendbar, wenn man so viel Kali in der untersuchten Substanz hat, dass man von einer Theilung richtige Resultate erwarten kann.

In dieser Verlegenheit kam mir die Arbeit des Herrn Brunner über die Einwirkung des Wasserstoffgases auf Metallsalze (im speziellen vorliegenden Fall auf

Platinchlorid und Salmiakplatinchlorid) (Pogg. Ann. **122**, pag. 155) zur Kenntniss; ich versuchte die Reduction des Natriumplatinchlorids durch Wasserstoffgas, sie gelang über Erwarten schön, und darauf gründet sich die sehr vereinfachte und richtigere Resultate liefernde Bestimmungsmethode der Alkalien, die ich in den folgenden Zeilen kurz darstellen will.

Dass diese Methode ein allgemeines Bekanntwerden und Anwenden in der analytischen Chemie verdient, dafür finde ich eine Bürgschaft in dem Umstande, dass Herr Bunsen sie sofort in seinem Laboratorium allgemein gebrauchen lässt, weil sie die bisher so weitschweifigen Arbeiten einmal auf eine sehr geringe Zahl und auf sehr einfache Manipulationen beschränkt, andermal weil sie eben dadurch die Arbeiten mit viel zuverlässigeren Resultaten segnet.

Das Aufschliessen des Gesteines mit Flusssäure und Schwefelsäure (ich setze den ungünstigsten Fall eines in Salzsäure unlöslichen Silicates; man kann natürlich die folgende Methode mit den durch die Auflösungsart bedingten Modificationen für die Alkalien-Bestimmung in allen Substanzen anwenden), die Umwandelung der dadurch erhaltenen schwefelsauren Salze in Chlormetalle durch Chlorbaryum, das Ausfällen der Erden und alkalischen Erden, soweit letzteres möglich ist, mit Ammoniak und $1\frac{1}{2}$ fach kohlensaurem Ammoniak, das Filtriren der in Lösung befindlichen Alkalien und alkalischen Erden, das Eintrocknen dieser Lösung und das Verjagen der Ammoniaksalze aus diesem Rückstande erfolgt am besten ganz nach der bekannten Methode des Herrn Bunsen. Den so erhaltenen Rückstand, er besteht aus allen Alkalisalzen, einem kleinen Theil der Baryt- und Kalksalze und einem grossen der Magnesiasalze, löst man mit möglichst wenigem Wasser und fällt allen Baryt, Kalk und, da wenig Ammoniaksalze dazu kommen, den grössten Theil Magnesia durch eine concentrirte Lösung von oxalsaurem Ammoniak und entfernt aus der filtrirten und eingedampften Lösung am besten in einem Platintiegel durch Glühen die Ammoniaksalze (das oxalsaure Ammoniak geht eben so ruhig dabei fort als Salmiak). Den grössten Theil des nun noch bei den Alkalien befindlichen Chlormagnesium entfernt man am einfachsten durch Erhit-

zen der trocknen Masse, am besten in demselben durch den Deckel beinah bedeckten Platintiegel über der offenen Gasflamme bei einer Hitze, die einen weissen an den Tiegelboden gehaltenen Papierstreifen sofort stark bräunt, so lange als sich noch Dämpfe von Salzsäure aus dem Spalt zwischen Tiegel und Deckel entwickeln, worüber Lakmuspapier Aufschluss giebt, und was oft eine Stunde und länger dauern kann. Ganz zerlegt sich so das Chlormagnesium nicht zu unlöslicher Magnesia, weil ein Theil desselben mit den Chloralkalien unzerlegbare aber lösliche Doppelsalze bildet; das thut aber Nichts, denn man will durch genannte Operation die Magnesia nicht quantitativ abscheiden, sondern nur das Chlormagnesium in eine wägbare, constante chemische Verbindung bringen, was nach meinen bisherigen Beobachtungen auf obige Weise sehr gut gelingt, wie ein mehrmaliges Wägen zwischen dem Erhitzen beweist. Es bleibt bei den Alkalien nur noch eine Spur Chlormagnesium, welche man nöthigen Falls nach der Methode des Herrn Bunsen durch Kochen der bereiteten Lösung mit Quecksilberoxyd noch verringern aber nie ganz wegschaffen kann.

Hat man aus oben genanntem erhitzten Rückstande durch Auflösen mit wenig Wasser die unlösliche Magnesia vom Filtrate, was man in einem tarirten Platintiegel auffängt, getrennt, das Filtrat mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, weil sich durch den Zusatz von oxalsaurem Ammoniak beim nachherigen Glühen leicht kohlensaure Alkalien gebildet haben können, eingetrocknet und kaum bis zu schwacher Rothgluth erhitzt, so hat man ein wägbares Gemenge von den Chloralkalien und der Spur Chlormagnesium, von dessen Löslichkeit man sich nach dem Wägen überzeugen wird, vorausgesetzt dass man lange genug das Gemenge von Chlormagnesium und Chloralkali erhitzt hatte. Da Chlormagnesium die Fällung von Chlorkalium durch Platinchlorid in keiner Weise hindert oder modificirt, erfolgt nach der Bunsen'schen Methode die Fällung des Kali und Auswaschen des erhaltenen Doppelsalzes mit Alkohol und Aether-Alkohol; nur fängt man das Filtrat von Natrium- und Magnesium-Platinchlorid in einem langhalsigen Kölbchen auf. Hat man sich nach Verlauf einer halben Stunde,

während welcher man das Kölbchen, um etwaige Salmiakdämpfe fern zu halten, verschlossen hält, überzeugt, dass in der Lösung kein Kaliumplatinchlorid mehr vorhanden ist, was sich durch Auskrystallisiren verrathen würde, so trocknet man über freier Flamme die Lösung im Kolben ein, um Alkohol und Aether zu verjagen, löst den Rückstand in möglichst wenig Tropfen Wasser, füllt den Kolben mit Wasserstoffgas und lässt ihn verschlossen ruhig stehen. Bei gesättigter Natriumplatinchloridlösung beginnt meist sofort die Zersetzung des Doppelsalzes unter Abscheiden einer silbergrauen bis schwarzen Haut von metallischem Platin, die sich bei grösseren Mengen bald zu Boden senkt, oder durch Schütteln geworfen wird, um die Salzlösung zur besseren Reduction stets mit Wasserstoffgas in Berührung zu lassen. Auf diese Weise war bei meinen bisherigen 6 Versuchen die Reduction in einer halben oder ganzen Stunde beendet, was man an der vollkommenen Entfärbung der früher hoch goldgelben Flüssigkeit erkennt. Um aber ganz sicher zu gehen, füllt man lieber noch ein oder zwei mal das Kölbchen mit frischem Wasserstoffgas und lässt dieses einen Tag lang einwirken. Auch aus der alkoholischen Lösung wird das Natriumdoppelsalz durch Wasserstoffgas reducirt, aber nach meinen Beobachtungen nicht so rasch, meist erst nach 24 Stunden theils wegen der Gegenwart des Aether-Alkohols, theils wegen der Verdünnung der Salzlösung. Nicht nur deshalb, sondern weil man doch diese organischen Stoffe vor den folgenden Arbeiten fortschaffen muss, macht man die Reduction ohne Gegenwart der Alkohole. Aus dem Kölbchen bringt man die saure Lösung von Chlormagnesium und Chlornatrium (Lithium) durch ein Filterchen in ein Glas (kann auch zur Controle nach Eindampfen dieser Lösung die Summe der Chlorsalze in einem tarirten Tiegelchen bestimmen) und fällt auf bekannte Weise mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak die Spur Magnesia. Man kann sich nun davon überzeugen, wie gering diese Spur noch gewesen ist und einsehen, dass der Fehler der Analyse ungemein gering ist, falls das Magnesiasalz in dem löslichen Gemenge kein neutrales Chlorid gewesen sein sollte. Aus der Summe der Chloralkalien, dem Gewichte des Kaliumplatin-

chlorid und dem der phosphorsauren Magnesia berechnet man wie bisher die Mengen Kali und Natron (Lithion).

Enthält die zu untersuchende Substanz keine Magnesia oder nur in so kleinen absoluten oder in solchen relativen Mengen zu den Alkalien, dass man sie auf eine der bisher gebräuchlichen Weisen vollständig abscheiden kann, so bietet sich in der Reduction der Platinsalze durch Wasserstoffgas ein Mittel dar, das Natron direct zu bestimmen.

Heidelberg im Januar 1865.

XXVI.

Ueber das Atomgewicht des Thoriums und die Formel der Thorerde.

Von

M. Delafontaine.

(Bibl. universelle. Decbr. 1863).

Seitdem Berzelius 1829 sich mit dem Thorium beschäftigt, und als Mittel für das Atomgewicht desselben aus vier wesentlich von einander in ihren Resultaten differirenden Analysen die Zahl 745 aufgestellt, hat kein Chemiker eine Wiederholung jener Arbeiten vorgenommen, der Verfasser hat deshalb neue Untersuchungen darüber angestellt.

Als Material verarbeitete er theils einen Orangit von Aroë, theils einen Thorit von Lövôn, welcher dem von Berzelius verarbeiteten vollkommen gleich war.

Gleich Anderen konnte er die Identität der Bergemann'schen Donarerde mit der Thorerde feststellen. Statt der gewöhnlich angegebenen Methoden der Darstellung wandte der Verfasser die von Marignac für die Behandlung des Cerits angegebene an. Das feingepulverte Mineral, mit Wasser befeuchtet, wurde mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt, wobei die Tempe-

ratur schnell so hoch stieg, dass ein Theil der überschüssigen Säure verdampfte. Die zurückbleibende trockne Masse, wurde so lange auf 400—500° erhitzt bis sich saure Dämpfe bildeten, dann nach dem Abkühlen in kaltes Wasser geworfen, welches alle löslichen Salze auszog. Nach dem Filtriren setzte die im Wasserbad auf 100° erhitzte Lösung schwefelsaure Thorerde ab, welche nach abermaligem Lösen in kaltem Wasser und Wiederausscheiden durch Erhitzen als vollkommen rein angesehen werden konnte, da sie beim Glühen eine vollkommen weisse Erde hinterliess. Die Mutterlaugen liessen auf Zusatz von schwefelsaurem Kali die noch vorhandenen kleinen Mengen Thorerde als Doppelsalz fallen.

Die so erhaltene schwefelsaure Thorerde ist schwer, weiss, käsig, und besteht aus einer Masse ausserordentlich kleiner Nadeln, die sich in einander verfilzen und ihr das Ansehen von Email geben. Grössere krystallinische Körner hat der Verfasser niemals erhalten. Ueberlässt man sie einige Tage mit etwas Wasser sich selbst, so verwandelt sie sich in farblose glänzende Krystalle von der Länge bis zu drei Millimeter, abgeplattete sechs- oder achtseitige zugespitzte Prismen, die Marignac krystallographisch untersucht hat.

Nach ihm sind die Krystalle schiefe rhombische Prismen, aus einen auf seinen stumpfen Winkeln durch die Flächen A und auf den spitzen Winkeln durch die Seitenflächen E abgestumpften Prisma M bestehend. Begrenzt sind sie durch die schräge Endfläche P und eine Reihe kleinerer Flächen e, $e^{\frac{1}{6}}$, $e^{\frac{1}{8}}$, die zwischen der End- und den Seitenflächen liegen. Die Zuspitzungsflächen sind gestreift, so dass sich nur eine ungefähre Messung mit ihnen anstellen liess.

	Berechnet.	Beobachtet Marignac	Beobachtet Nordenskiöld
M : M	119° 0′	119° 0′	
A : M	149° 30′	149° 30′	149° 33′
E : M	120° 30′	120° 30′	120° 35′
P : A	98° 20′	98° 20′	
P : M	97° 6′		

e : e	111° 44′	111° 44′	
P : e	124° 8′	124° 10′	
P : $e^{\frac{1}{3}}$	96° 27′	96° 30′	
P : $e^{\frac{1}{8}}$	94° 51′	94° 30′	
A : e	96° 54′	97° 5′	96° 51′
M : e	112° 51′	113° 10′	
M : $e^{\frac{1}{3}}$	100° 27′	101° 0′	

Nach Berzelius ist das aus siedendem Wasser erhaltene Salz ThO,SO_3, 2. aq, das aus kaltem krystallisirte $ThO, SO_3 + 5$. aq. was folgender procentischer Zusammensetzung entspricht:

ThO	53,704	ThO	44,193
SO_3	31,928	SO_3	26,275
2 aq	14,368	5 aq	29,532
	100		100

Damit stimmen die Resultate des Verfassers nicht überein.

Zur Bestimmung des Atomgewichts wurde das durch vielfaches Umkrystallisiren gereinigte und dann bei 100° getrocknete Sulfat verwandt. Durch starkes Glühen konnte alle Säure ausgetrieben werden, die zurückbleibende Thorerde kann, ohne dass man eine Gewichtszunahme zu befürchten hätte, an der Luft liegen bleiben. Das in der Kälte auskrystallisirte Salz zersetzt sich zwar ebenso leicht, ist aber sehr dem Verwittern unterworfen. Die auf die erstere Weise dargestellte Thorerde ist ein weisses leichtes, der Magnesia ähnliches Pulver, die andere ist dichter, schwerer und bildet ein gröberes Pulver.

Da diess Sulfat ohne Zersetzung zu erleiden, eine Temperatur von 400—500° ertrug, wurde diese Temperatur zur Bestimmung des Wassergehalts angewandt, und der letztere in drei Versuchen zu 15,80—15,66—15,59 p.C. gefunden, der wasserfreie Rückstand dann so lange geglüht, bis sein Gewicht constant blieb, und aus der nunmehr vorhandenen Thorerde das Atomgewicht bestimmt.

I.	0,869 gaben	0,541	Thorerde;	Atomgewicht: 824,7
II.	1,167 —	0,726	—	— 823,1
III.	1,116 —	0,694	—	— 822,3
				Mittel 823,3

Die Differenz dieser Zahl in Vergleich mit der von

Berzelius aufgestellten 841,3 veranlasste den Verfasser noch elf Bestimmungen der Thorerde, und drei der Schwefelsäure auszuführen, er fand aber stets den Gehalt an Thorerde niedriger als Berzelius. So bestimmte er auch viermal die Thorerde mittels oxalsauren Ammoniaks und Glühen der erhaltenen oxalsauren Thorerde. Die Schwefelsäure wurde wegen des damit verbundenen Uebelstands, dass der schwefelsaure Baryt kleine Mengen des gelösten Salzes mit niederreist nicht direct mit Chlorbaryum bestimmt, sondern zuerst die Thorerde mit Oxalsäure gefällt und nun erst in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Chlorbaryum, mit Salzsäure angesäuert, die Schwefelsäure gefällt.

Als Mittel aus 14 Versuchen die zwischen 52,13 und 52,96 p.C. für den Thorerdegehalt differiren findet der Verfasser 52,41 p.C. der Erde, als Mittel aus 3 Bestimmungen der Schwefelsäure 31,92 p.C. Daraus berechnet sich, in ziemlicher Uebereinstimmung mit der oben gefundenen Zahl das Atomgewicht zu 822,5. Nach Abzug beider Mittel von 100 bleiben noch 15,57 p.C. für das Wasser, was ebenfalls gut mit der obengefundenen Zahl stimmt.

Für das zweite, mehr Wasser enthaltende Salz fand der Verfasser in 4 Versuchen

	I.	II.	III.	IV	Mittel
Thorerde	45,08	44,90	45,06	45,21	45,06
Wasser		27,00	26,26	26,80	26,68

Nach diesen Versuchen verhält sich in beiden Salzen der Sauerstoff der Base zum Sauerstoff des Wassers wie 1 : $2\frac{1}{4}$ fürs erste und wie 1 : $4\frac{1}{2}$ fürs zweite, was auf die wenig wahrscheinlichen Formeln $(ThO, SO_3)_4 + 9$ aq. und $(ThO, SO_3)_2 + 9$ aq. führt, wenn man die Thorerde für ThO ansieht, wie es Berzelius deswegen that, weil in dem schwefelsauren Thorerdekali die Schwefelsäure sich gleichmässig zwischen beiden Basen theilt, was aber ebenso noch der Fall sein würde, wenn man für jenes Salz die Formel ThO_2, $2.SO_3 + 2.(K_2O, SO_3)$ statt $ThO, SO_3 + K_2O, SO_3$ annimmt.

Nordenskiöld und Chydenius wiesen vor mehreren

Jahren nach, dass die auf trocknem Wege erhaltene Thorerde ganz wie die Zinn- und Titansäure krystallisire; diess in Verbindung mit vielen anderen Analogien, besonders mit dem Zirkon, weist darauf hin, dass sie auf 1 Atom Metall 2 Atome Sauerstoff enthalte. Nimmt man daher für die Thorerde $ThO_2 = 1646{,}6$, so sind die Formeln für beide Salze:

$$2(ThO_2, 2.SO_3) + 9 \text{ aq. und } ThO_2, 2.SO_3 + 9 \text{ aq.}$$

Eigentlich wird der Wassergehalt des ersteren durch einen Bruch ausgedrückt, diess ist aber nicht der einzige derartige Fall, denn von den Sulfaten des Urans, Cadmiums, Yttriums und Didyms krystallisirt das eine mit $\frac{7}{2}$ aq. und die anderen mit $\frac{9}{2}$ aq.

Das Atomgewicht des Thoriums würde demnach 1446,6 oder 231,5 sein, wonach sich die Rechnung ganz gut mit den experimentell gefundenen Thatsachen verträgt.

		Berechn.	Gefunden.		Berechn.	Gefunden.
ThO_2	1646,6	52,22	52,51	ThO_2	45,00	45,06
$2.SO_3$	1000	31,73	31,92	$2.SO_3$	27,33	
$4\frac{1}{2}.H_2O$	506,3	16,05	15,68	$9.H_2O$	27,67	26,81
		100,00			100,00	

Hieran schliesst der Verf. noch einige Bemerkungen über die ihm erst später zu Gesicht gekommene Arbeit von Chydenius über die Thorerde und ihre Verbindungen (dies. Journ. **89**, 464), die nur eine einzige mit des Verf. Erfahrungen übereinstimmende Angabe über die Formel des in der Kälte krystallisirten Salzes enthält. Gegenüber den übrigen differirenden Angaben sucht er für die von ihm gefundenen Thatsachen den Beweis der Richtigkeit zu führen, indem er theils auf verschiedene Mängel in den Eigenschaften der angewandten Salze aufmerksam macht, theils sich einfach auf die Richtigkeit seiner eigenen Angaben beruft.

XXVII.

Studien über die Cemente.

Von

Dr. Heldt.

(Fortsetzung von Bd. 94, p. 161.)

Ueber die Zusammensetzung der hydraulischen Mörtel.

Nach den in den vorstehenden Abschnitten auseinandergesetzten Erfahrungen bildet sich beim Glühen von Kalk mit kieselsaurer Thonerde in Folge der grösseren Verwandtschaft, welche die Thonerde zum Kalk besitzt, ein Aluminat des Kalk und die in Folge dessen freigewordene Kieselerde vereinigt sich mit dem übrigen überschüssigen Kalk zu einer basischen Verbindung, die mit 3 Aeq. Kalk ihre Begrenzung findet, während 1 Aeq. Thonerde mit Leichtigkeit 4 Aeq. Kalk binden kann (s. oben). Es ist ferner gezeigt worden, dass saurer kieselsaurer Kalk durch Glühen mit überschüssiger Thonerde zersetzt wird und sich ein Aluminat des Kalk bildet.

Ohne die Verwandtschaft der Thonerde zum Kalk würde beim Brennen des Thons derselbe ebensowenig zersetzt werden, wie die kieselsaure Magnesia. — In gleicher Weise geschieht die Zersetzung des kieselsauren Eisenoxyds in Folge der Verwandtschaft des Eisenoxyds zum Kalk, obwohl die Verwandtschaft beider zu einander viel geringer ist, als die der Thonerde zum Kalk.

Beide Verbindungen: die kieselsaure Thonerde und das kieselsaure Eisenoxyd bilden nun den Hauptbestandtheil aller Materialien, die zur Herstellung eines Wassermörtels dienen: in den *Thon-* und *Mergelarten* u. s. w. — Auf nassem Wege lässt sich die kieselsaure Thonerde durch Kalk nicht zersetzen, weil die Verwandtschaft der Thonerde zum Kalk erst in der Glühhitze sich geltend macht. Wenn nun dennoch Puzzuolane, Santorinerde, gebrannte Thonarten auf nassem Wege mit Kalk erhärten, so ist diess die Folge der freien darin enthaltenen Kieselerde, die sich

mit Kalk vereinigt und die Wirkung des darin enthaltenen Alkalis. — Die saure kieselsaure Thonerde, künstlich dargestellt $5.SiO_2 + Al_2O_3$ erhärtet *nicht* auf nassem Wege mit Kalk, auch das durch Wasserglas gefällte kieselsaure Eisenoxyd erhärtet nicht auf diese Weise.

Der aus Thon gebrannte Mörtel enthält also Thonerde-Kalk, Eisenoxyd-Kalk und Kieselerde mit überschüssigem Kalk zusammengesintert (5—6 Aeq. in der Regel) als Hauptbestandtheil. Ist ein Theil Thon unzersetzt geblieben, so findet man denselben als in Salzsäure unlöslichen Rückstand vor, den alle Mörtel in grösserer oder geringerer Menge hinterlassen und der auch dann etwas kieselsaures Eisenoxyd enthält, welches letztere indessen häufig leicht durch Salzsäure aufgeschlossen wird.

Die Güte eines Mörtels hängt ab, von der Quantität der durch das Brennen mit Kalk durch Salzsäure aufschliessbaren Kieselerde. Je weniger Kieselerde gallertartig oder flockig zurückbleibt, desto schlechter ist der Mörtel. In solchen Fällen wird also verhältnissmässig viel kieselsaure Thonerde und kieselsaures Eisen beigemischt bleiben die zur Erhärtung nicht das Mindeste beitragen, sondern nur als Körper beigemengt sind, und *die erhärtete Verbindung bildet sich nur dadurch, dass allmählich das mit Kalkerde übersättigte Kalksilicat in der alkalischen Umgebung in das basische Kalksilicat zerfällt,* welches, wie gezeigt worden, die einzige erhärtende Kalkverbindung ist, während Thonerdekalk und Magnesia-Thonerde nicht erhärten, ebensowenig Eisenoxydkalk, welcher leicht in Wasser zerfällt. Was sonst noch in einem Mörtel, mit Ausnahme von 1—2 p.C. Alkali, die für das Erhärten *sehr vortheilhaft sind,* vorkommt, ist nichts als Ballast.

Sonderbarer Weise hat nun Niemand, bei der grossen Zahl von Analysen, welche bekannt gemacht worden sind, daran gedacht, die Hauptsache auf welche es ankommt: die Quantität der *aufschliessbaren* Kieselerde zu bestimmen, sondern dieselbe wurde mit dem unlöslichen Rückstand gleich zusammen gewogen, so dass also alle Analysen völlig werthlos, selbst für technische Zwecke erscheinen. Dagegen hat z. B. Feichtinger Chlor, Schwefelsäure und Phos-

phorsäure, die in Spuren häufig vorkommen, bis auf die zweite Decimalstelle bestimmt, und nur Berthier hat in einer Analyse eines aus Feuerstein und Kreide gebrannten, erhärteten Cements 15 p.C. aufschliessbare Kieselerde ermittelt.

Das Verhältniss der aufgeschlossenen Kieselerde zum ganzen Kalkgehalt findet man in guten Mörteln 1 Aeq. Kieselerde : 5—6 Aeq. Kalk, seltener auch 7 Aeq. Kalk, wovon ein Theil mit Thonerde und Eisenoxyd zusammensintert, oder wenn diese fehlen, zum Theil frei bleibt. In vielen Mörteln erkennt man die Bildung von Thonerdekalk indem man dieselben mit Zuckerwasser im Wasserbade digerirt. Es setzt sich nach dem Erkalten ein weisser Schlamm von Thonerde ab, die aber auch Kieselerde enthält. Doch kann von der Thonerde, welche als Aluminat im Mörtel vorhanden ist, in der Regel nur der Theil auf diese Weise nachgewiesen werden, welcher mit mehr als 1 Aeq. Kalk verbunden ist, denn die Verbindung von 1 Aeq. $Al_2O_3 + 1.CaO$ ist durch Zuckerwasser erst in längerer Zeit zerlegbar. — Der Stettiner Cement giebt grosse Mengen Thonerde, wogegen z. B. Portland-Cement keine Thonerde absetzt.

Es wird aber durch Zuckerwasser der kieselsaure Kalk zersetzt, wie aus folgendem Versuch ersichtlich ist: Es wurde das Aluminat $Al_2O_3 + 2.CaO$ in Wasserglas erhärtet und alsdann in der warmen Ofenröhre 14 Tage lang in Zuckerlösung stehen gelassen. Der grösste Theil der Masse lag noch erhärtet am Boden, aber in der Flüssigkeit schwammen eine Menge Flocken, die schon das Ansehen nicht mehr der Thonerde, sondern der Kieselerde hatten und beim Uebersättigen der Flüssigkeit mit Salzsäure sich zum grössten Theil nicht lösten, während das Filtrat Thonerde enthielt, die durch Ammoniak gefällt wurde. Es war also eine Menge Kieselerde ausgeschieden in Folge der Zersetzung des basischen Kalksalzes mittelst Zuckerlösung — ein neuer Beweis für die grosse Leichtigkeit, mit welcher das basische Kalksalz sich zersetzen lässt.

Der Magnesiagehalt rührt in der Regel von Beimischung derselben im Kalk her. Ist kieselsaure Magnesia zufällig

vorhanden, so findet man dieselbe meist in dem in Salzsäure unlöslichen Rückstand.

Wenn nun der Mörtel erhärtet, so bildet sich also als *causa efficiens* die basische Kalkverbindung, während der mit Eisenoxyd und Thonerde verbundene Kalk an der Luft kohlensauer wird, ebenso wie allmählich auch ein Theil des kieselsauren Kalks kohlensauer wird, und nur vor völliger Zersetzung durch Kohlensäure durch die umhüllenden Schichten von kohlensaurem Kalk geschützt wird, indem alle kieselsauren Kalkverbindungen, selbst saurer kieselsaurer Kalk, fein gepulvert und mit Wasser befeuchtet die Kohlensäure der Luft fast so begierig wie Aetzkalk absorbiren. Die Thonerde und das Eisenoxyd nehmen ihrerseits so weit sie wirklich mit Kalk chemisch verbunden gewesen sind, allmählich Wasser auf und sind als Hydrate im Mörtel vorhanden (s. unten).

Man hat sich nun vielfältig, und wie oben angeführt, bemüht, direct ein solches Gemisch zu analysiren und sind verschiedene Lösungen in Vorschlag gebracht worden, angeblich um die Silicate zu isoliren. Da das basische Kalksalz sehr leicht auch von sehr verdünnten Säuren zersetzt wird, so hat man alkoholische Lösungen von salpetersaurem Ammoniak vorgeschlagen, und Winkler*) giebt auch auf diese Weise ein Paar Analysen, woraus sich angeblich finden soll, dass sich $\frac{2}{3}$-kieselsaurer Kalk gebildet hat.

Man sieht aber auf den ersten Blick, dass die Rechnung völlig falsch ist, denn Winkler rechnet unter 23 p.C. Kieselerde unlöslichen Rückstand und aufgeschlossene Kieselerde zusammen. Wenn man es möglich machen könnte, in einem erhärteten Mörtel 23 p.C. lösliche Kieselerde zu liefern, würde man alle Cement-Fabriken ruiniren können, denn der beste Portland-Cement enthält gebrannt nur 15—16 p.C. lösliche Kieselerde, die beim Erhärten, je nach der aufgenommenen Kohlensäure- und Wassermenge auf 7—10 p.C. herabgedrückt wird. — Ausserdem ist die Methode mit salpetersaurem Ammoniak völlig unbrauchbar, denn die alkoholische Lösung zersetzt das basische Kalk-

*) Dies. Journ. 67, 442 u. f.

salz vollkommen (wovon sich Jeder selbst überzeugen kann, wenn er sich die gehörige Zeit dazu lässt) in Kieselerde und salpetersauren Kalk.

Ebenso zerlegt auch eine Zuckerlösung das basische Kalksalz, kann also nicht dazu dienen, den freien Kalk aufzunehmen.

Die Versuche, durch eine solche Analyse Aufschluss über die Natur der Kalkverbindungen zu erhalten (abgesehen von der Bestimmung der aufgeschlossenen Kieselerde mit dem unlöslichen Rückstand zusammen) müssen von vornherein als ganz verfehlt bezeichnet werden, da dieselben ohne vorhergegangenes Detailstudium der einzelnen Verbindungen keinen Zweck haben konnten, und es sind weiter unten die folgenden Analysen einiger guten Portland- und Roman-Cemente nur angeführt, um ein Bild von dem Verhältniss der aufgeschlossenen Kieselerde zum Kalkgehalt zu geben.

Fuchs ist zu der Behauptung: die kieselsaure Alaunerde bilde mit dem kieselsauren Kalk eine hartwerdende Zeolithverbindung, hauptsächlich durch die Beobachtung gekommen, dass thonerdehaltige Mineralien, wie Prehnit, ferner Hochofenschlacken, gut erhärten mit Kalk. Allein diese erhärten nicht *wegen* des Thonerdegehaltes, sondern *trotz* desselben. Diese Körper enthalten ja schon $\frac{1}{2}$-, $\frac{1}{3}$-, $\frac{2}{3}$-kieselsauren Kalk, brauchen also nur noch, da sie in einem solchen Aggregatzustand sich befinden, in welchem es ihnen gestattet ist, Kalk aufzunehmen, eine geringe Menge davon zu binden. Die letzte Beobachtung hat besonders zu der Aufstellung der Entstehung der Zeolithverbindungen geführt, weil man diesen thonerdehaltigen Substanzen verhältnissmässig weniger Kalk zur Erhärtung zusetzen muss. Nun ist aber klar, dass wenn man das harte Prehnitpulver, welches nur an der Oberfläche wegen seiner Härte die Bildung der kittenden Verbindung gestattet und also nur kleine Partikeln Kalk festsaugen kann, mit grösseren Mengen Kalk vermischt, alsdann schon wegen der Quantität des Kalks im Verhältniss zu dem harten Prehnitpulver die Masse nicht mehr so fest werden kann, als bei wenig Kalkzusatz, weil eine Menge lockerer Kalktheile

zwischen die erhärteten Partikelchen zu liegen kommen, die den Zusammenhang der Masse locker machen müssen. Wird nun kieselsaure Thonerde in irgend einer beliebigen Form mit dem kieselsauren Kalk zusammen unter Wasser erhärtet, so ist sie nur als Körper beigemengt und kommt wieder zum Vorschein, wenn man das basische Kalksalz mit Essigsäure zersetzt, oder wenn man es feingepulvert längere Zeit der Kohlensäure der Luft aussetzt und alsdann mit sehr verdünnter Essigsäure behandelt.

Dass überhaupt Thonerde mit Kieselerde keine erhärtende Verbindung eingeht, ist oben unter „Kieselsaure Thonerde" gezeigt worden. Es wurde dort ferner ausgeführt, dass $Al_2O_3 + CaO$ in Wasserglas *nicht* erhärtet, dass aber die höheren Kalkstufen eben wegen des *überschüssigen* Kalkgehaltes, der durch die Kohlensäure der Luft schon aus der Verbindung abgeschieden werden kann, in *Wasserglas* erhärten, wobei Thonerde und Thonerdekalk ($Al_2O_3 + CaO$) als Körper eingemischt bleibt. Die erhärteten Verbindungen nun mit verdünnten Säuren kalt behandelt, lösen sich vollständig darin auf, unter Abscheidung von Kieselerde und etwas Thonerde, die mit Kalk verbunden und durch Glühen unlöslich geworden war.

Dass nun nicht die entfernteste Aehnlichkeit mit Zeolithverbindungen vorhanden ist, ist ferner daraus einleuchtend, dass Zeolithe, denen man das Wasser durch Glühen entzogen hat, dasselbe gar nicht wieder aufnehmen, und dass überhaupt kein Zeolith an der Luft sich verändert.

Wenn also kieselsaure Thonerde in einem Mörtel enthalten ist, so ist sie nur als Körper beigemischt, trägt nicht nur Nichts zur Erhärtung bei, sondern ist schädlich insofern, als sie die Güte des Mörtels beeinträchtigt, da jedes Procent Kieselerde, welches aus kieselsaurer Thonerde durch Kalk nicht aufgeschlossen wird, für die Bildung der erhärtenden Verbindung verloren ist und wird nur im unlöslichen Rückstand vorhanden sein; dasselbe gilt vom kieselsauren Eisenoxyd, doch wird letzteres öfter durch Salzsäure aufschliessbar sein.

Dass Thonerdekalk und Thonerdemagnesia, wenn sie beigemischt sind, einen Werth als Vertheilungskörper wegen

ihrer lockeren Beschaffenheit beanspruchen können, ist oben gezeigt worden. — Ebenso ist kieselsaure Magnesia nur als Körper in einem Mörtel möglicher Weise vorhanden, es wird dieselbe durch Glühen mit Kalk *nicht* zersetzt. Fuchs hat schon auf die Schädlichkeit der kieselsauren Magnesia in den hydraulischen Mörteln aufmerksam gemacht. Sie bleibt in der Regel, wenn sie vorhanden ist, in dem unaufgeschlossenen Rückstand, weil dieselbe in den meisten Fällen in Salzsäure unlöslich ist. Die künstlich dargestellten Magnesiasalze sind leicht durch Salzsäure zersetzbar, die natürlichen nicht zersetzbar: z. B. Batrachit, Speckstein, Augit, Hornblende u. s. w., während Asbest, Serpentin zersetzt werden.

Es sind nun in den vorangehenden Abschnitten der Reihe nach die einzelnen Verbindungen, aus denen der hydraulische Mörtel bestehen kann, umständlich abgehandelt und nach allen Seiten hin beleuchtet, und folgen nun hier, nachdem gezeigt worden, welche Verbindungen von Werth, und welche nicht, einige Analysen von guten Cementen, die eigentlich hier überflüssig wären, wenn andere Chemiker die aufschliessbare Kieselsäure bestimmt hätten, da eine grosse Anzahl solcher Analysen existirt, die aber ohne den aufschliessbaren Kieselerdegehalt völlig werthlos sind. Die folgenden haben nur den Zweck, einen Anhaltspunkt für das Verhältniss der aufschliessbaren Kieselerde zu dem Kalkgehalt zu geben. (Spuren von Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure sind vernachlässigt).

Portland-Cemente (2 Sorten).

		I.	II.
Unlöslich:		9,8	9,21
Löslich:	Kieselerde	15,63	15,26
	Kalk	56,22	58,22
	Eisenoxyd	5,36	4,50
	Thonerde	7,01	6,03
	Magnesia	1,81	2,46
	Kali + Natron	2,33	1,89
	Wasser	0,67	0,26
	Kohlensäure	0,37	1,71
		99,20	99,54

Analysen von noch besseren Sorten Portland-Cement gaben:

	I.	II.
SiO_3	19,48	20,86
CaO	53,12	57,32

Es schwankt also der Kieselerdegehalt von 16 p.C. bis 21 p.C. circa in den Portland-Cementen.

Roman-Cemente von White & Comp.

		I.	II.	III.
Unlöslich:		7,01	8,32	15,99
Löslich:	Kieselerde	18,82	19,22	11,14
	Kalk	48,26	49,47	51,26
	Eisenoxyd	10,13	8,14	6,00
	Thonerde.	5,72	5,29	8,24
	Magnesia	4,00	2,10	1,50
	Kali + Natron	2,14	1,20	0,76
	Wasser	1,94	0,85	0,40
	Kohlensäure	1,81	5,01	3,82
		99,83	99,60	99,21

In den Portland-Cementen ist das Verhältniss der Kieselerde zum Kalk in der Regel 1: 6 Aeq. — In den Roman-Cementen ist das Verhältniss meist ein geringeres; doch ist bei diesen jedenfalls noch ein Theil der Kieselerde an Eisenoxyd gebunden, die durch Salzsäure abscheidbar ist, worauf der grosse Eisengehalt hinzudeuten scheint. Nach dem Gehalt an aufgeschlossener Kieselerde müssten z. B. I. und II. besser sein, als die obigen Portland-Cemente. Diess ist aber nicht der Fall und ist es zur Beurtheilung der Güte des Mörtels ebenfalls wesentlich den Eisengehalt zu kennen. Ist derselbe ziemlich gross, so kann man mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass ein Theil der aufgeschlossenen Kieselerde vom kieselsauren Eisenoxyd herrührt. Alle diese Cemente enthielten etwas Alkali.

Lehre vom Erhärten des Wassermörtels.

Wenn ein Thonerdesilicat (Thon und dergl.) mit Kalk gebrannt, oder wenn Thonerde für sich mit Kalk geglüht wird, so wird der Kalk todgebrannt. Solch einen todgebrannten Kalk repräsentiren alle hydraulischen Mörtel.

Erhitzt sich ein Wassermörtel beim Befeuchten mit Wasser, so ist er entweder schlecht gebrannt, oder enthält noch freien Kalk, der sich mit Wasser löschen kann.

Das Todbrennen eines Kalkes im Kalkofen, beruht also keineswegs allein auf der Bildung eines Kalk-Silicats wie immer angenommen wird, sondern vielmehr auf der Erzeugung von Thonerde-Kalk und eines Eisenoxyd-Kalks, da alle Thon- und Mergelarten auch mehr oder weniger Eisenoxyd, (der berühmte Medway-Thon sogar 15 p.C.) enthalten, und zwar ist die Bildung des thonsauren und eisensauren Kalks die Ursache der Zersetzung, welche die Bildung von kieselsaurem Kalk zur Folge hat.

Die Kieselerde allein würde nicht ausreichen, um allen Kalk todzubrennen, da so grosse Mengen Thon selten in den Kalksteinen vorkommen.

Betrachtet man z. B. die Zusammensetzung eines guten Portland-Cements, so findet man darin gewöhnlich 15 — 16 p.C. Kieselerde (aufschliessbar) und einige 50 — 60 p.C. Kalk. In anderen Cementen ist viel weniger aufschliessbare Kieselerde enthalten.

Die Kieselerde kann, wie gezeigt worden, sich nur mit 3 Aeq. Kalk verbinden, und der $\frac{1}{3}$ kieselsaure Kalk erhitzt sich nich mehr.

Bei 15 p.C. Kieselerdegehalt würden erst 27,6 p.C. Kalk im gebrannten Mörtel gebunden sein, der Rest müsste an Thonerde und Eisenoxyd vertheilt sein.

1 Aeq. Thonerde kann 4 Aeq. Kalk todtbrennen. Dass sich beim Brennen von kieselsaurer Thonerde mit Kalkerde gleichzeitig Thonerde-Kalk bildet, kann man durch Digestion mit einer Rohrzuckerlösung nachweisen, wobei die aufgeschlossene Thonerde beim Erkalten auf der Oberfläche des Bodensatzes sich ablagert. Durch Kali kann man die Erde aufnehmen, aber nicht annähernd quantitativ den Gehalt an verbundener Thonerde bestimmen.

Welches Aluminat von den in dem obigen Abschnitt beschriebenen sich hierbei gebildet, kann man nicht näher feststellen und muss dasselbe überhaupt bei jedem Mörtel verschieden sein. Jedenfalls scheint es ein höheres als das gleicher Aeq. zu sein, denn dieses wird durch Zuckerlösung etwas schwer zersetzt. Die Verwandtschaft der Thonerde zum Kalk ist der wesentlichste Factor bei der Zersetzung des Thons durch Kalk.

Die Basen von der Form Al_2O_3 nehmen 3 Aeq. Säure, und in der Regel nur 1 Aeq. Basis auf, wenn dieselben als Säuren auftreten.

So kennt man von Thonerdeverbindungen: den *Spinell* (Al_2O_3, MgO) — den *Gahnit* (Al_2O_3, ZnO) — *Hercinit* (Al_2O_3, FeO) u. a.

Frémy und Unverdorben stellten ferner die Kaliverbindungen: $Al_2O_3 + KO$ und $Al_2O_3 + KO + 2$ aq. dar, mittelst welcher sie die Verbindungen des Kalks und Baryts Al_2O_3, CaO und Al_2O_3, BaO, fällten.

Wird überschüssige Thonerde mit 51,4 Th, kohlensaurem Natron geschmolzen, so entweichen 22,6 Th. Kohlensäure (wenig über 1 Aeq. Kohlensäure), also muss die Verbindung $= Al_2O_3 + NaO$ sein.

Das Hydrat der Thonerde, welches obigen Verbindungen correspondirt, ist der Diaspor ($Al_2O_3 + HO$). Dieser ist in Salzsäure unlöslich, und ist nicht das Hydrat der *Basis*: Thonerde, sondern der *Säure*: Thonerde, die keine Verwandtschaft zu Säuren besitzt und sich erst durch die Einwirkung stärkerer Säuren in die Basis-Thonerde verwandeln lässt.

Wir nennen demgemäss hier diese Form der Thonerde immer: Thonsäure. Das Hydrat der Basis Thonerde enthält 3 Aeq. Wasser und kann nach Mitscherlich krystallisirt erhalten werden in welchem Zustand es ebenfalls 3 Aeq. Wasser enthält, die bei 100° nicht entweichen.

Die sonstigen thonsauren Verbindungen:

der $\frac{2}{3}$ thons. Kalk	finden ihre Correlate in	dem $\frac{2}{3}$ kiesels. Kalk
„ $\frac{1}{2}$ „ „		„ $\frac{1}{2}$ „ „
„ $\frac{1}{3}$ „ „		„ $\frac{1}{3}$ „ „
„ $\frac{1}{4}$ „ „	dagegen findet keinen	$\frac{1}{4}$ „ „

mehr vor.

Der saure, kieselsaure Kalk wird durch Thonerde beim Glühen zersetzt, indem sich, wie im Vorgehenden gezeigt wurde thonsaurer Kalk bildet.

Das Eisenoxyd bildet nun ebenfalls 2 Hydrate, mit je 1 Aeq. Wasser und mit 3 Aeq. Wasser, und kann Eisenoxyd die Thonerde vertreten, wie im Chlorospinell u. a. Mineralien.

Die basischen Verbindungen der Thonsäure mit 1½, 2, 3 und 4 Aeq. Basis, besitzen nur im geglühten Zustande Beständigkeit, werden aber, mit Wasser befeuchtet, durch die Kohlensäure der Luft bald zersetzt, und verhalten sich also in dieser Beziehung den entsprechenden kieselsauren Kalksalzen ganz analog.

Ebenso, wie kieselsaure Thonerde und kieselsaures Eisen durch Glühen mit überschüssigem Kalk in kieselsauren Kalk und thonsauren Kalk und Eisenoxyd-Kalk umgewandelt werden, werden auch die kieselsauren Alkalien im Thon durch überschüssigen Kalk in kieselsauren Kalk und thonsaures Alkali durch Glühen verwandelt, welches letztere eben so wenig wie die obigen Kalkaluminate, der Einwirkung der Kohlensäure der Luft widerstehen kann und durch dieselbe zersetzt wird.

Ist Kalk, wie gewöhnlich, Magnesia haltig, so bildet sich beim Glühen auch etwas thonsaure Magnesia, welche sich, falls *keine* Erhitzung des Kalks durch Wasser etwa entstand, durch das Zischen beim Befeuchten mit Wasser, *ohne* Erwärmung, kund giebt.

Wenn der Mörtel nicht hinlänglich gebrannt worden, oder wenn derselbe zu wenig Kalk enthält, so kann, bei seiner Darstellung aus Thonarten, kieselsaure Thonerde sich unverändert als Körper beimischen, trägt aber nichts zur Erhärtung bei.

In der Regel wird man diese unzersetzte Thonerde in dem in Salzsäure unlöslichen Rückstand bei der Analyse finden.

Für die Erzeugung eines guten Mörtels ist der Aggregatzustand, in welchem der Kalk angewendet wird, eben so wichtig, als die richtig geleitete Temperatur beim Brennen und die regelmässige Vertheilung der erhärtenden Bestandtheile in der Masse.

Der Kalk muss im Zustande seiner feinsten Vertheilung angewendet werden und nicht ohne Grund hat man in der Praxis die äusserst fein zertheilte Form des kohlensauren Kalks als *Kreide* überall zum Brennen benutzt. Die Kreide giebt ein äusserst lockeres, zartes Pulver, welches leicht erhärtet. Würde man den äusserst dichten Marmor

anwenden, so würde man kein erhärtendes, oder wenigstens nur ein äusserst schwierig erhärtendes Product erhalten.

Ebenso ist es von grösster Wichtigkeit, die Kieselerde in der möglichst feinsten Zertheilung anzuwenden. Quarz und Bergkrystallpulver geben nur schwer erhärtende Producte. Wendet man dagegen fein gemahlenen Feuerstein oder Opal an, so fallen die Präparate gut aus.

Die unschätzbarste Form aber bleibt immer die Verbindung der Kieselerde mit der Thonerde, sie möge einen Namen haben, welchen sie wolle. Indem die fein zertheilten Kalkmassen in der Glühhitze auf die feinen Thontheilchen stossen und dieselben aufschliessen, bildet sich am sichersten und leichtesten die zusammengesinterte Masse, welche in Wasser zerfällt und in Folge dessen erhärtet.

Die künstlich erzeugte Kieselerde, wenn dieselbe nach dem Trocknen auch noch so fein zerrieben ist, eignet sich nicht zur Darstellung dieser Verbindungen, weil dieselben zu dicht ausfallen.

Wie sehr der Aggregatzustand von Einfluss auf den Erhärtungsprocess ist, kann man an jedem guten Portland- oder sonstigen Cement nachweisen. Wird z. B. Portland-Cement der Weissglühhitze längere Zeit ausgesetzt, so schmilzt derselbe zu einer Schlacke zusammen. Wird diese aufs feinste gepulvert und mit Wasser übergossen, so erhärtet dieselbe auch nach 12 Wochen nicht mehr.

In der dichten Form wird das Eindringen des Wassers nicht nur äusserst erschwert, sondern es bildet sich eine glasartige Verbindung, die nicht mehr erhärten kann.

Hierin liegt auch der Grund, warum gepulvertes Glas, welches doch sonst alle Bedingungen enthält, die man von einem Körper nur verlangen kann: Kieselerde, Alkali und Kalk, mit Kalkbrei nicht erhärtet.

Die entgegengesetzte Erscheinung findet beim Gyps statt. Je dichter derselbe, desto schneller erhärtet er, während der weniger dichte schwefelsaure Kalk als Anhydrit *nicht* erhärtet.

Der Erhärtungsprocess eines hydraulischen Mörtels besitzt überhaupt nicht die geringste Aehnlichkeit mit dem Erhärten des Gypses, nur das Endresultat: die erhärtete

Substanz und ihre kittenden Eigenschaften bieten eine Analogie dar.

Ein erhärteter Gyps verliert sein Wasser beim Erhitzen und kann durch neuhinzugefügtes Wasser wieder in den erhärteten Zustand durch Wasserbindung übergehen, und nur im Fall man eine zu grosse Hitze (Weissglühhitze) anwendet, verliert derselbe seine erhärtende Eigenschaft und nimmt die Anhydritform, d. h. die weniger dichte Form an, in welcher er nicht mehr mit Wasser zu erhärten fähig ist.

Wird dagegen ein Wassermörtel, der den Erhärtungsprocess vollständig durchgemacht hat, oder das isolirte erhärtete $\frac{2}{3}$ basische Kalksilicat, fein gepulvert, geglüht, so erhärtet dasselbe nicht wieder mit Wasser, bindet aber ungefähr dieselbe Quantität Wasser wieder.

Es kann kaum einen grössern Unterschied in den Eigenschaften von Verbindungen geben, wie der eben angeführte, wozu noch die Verschiedenheit sich gesellt, dass das dichte, geschmolzene Cement mit Wasser nicht mehr erhärtet, während der dichte Gyps gerade am leichtesten fest wird, und die Eigenschaft zu erhärten verliert, wenn er die weniger dichte Anhydritform angenommen hat.

Es erhärten nun auf *nassem* Wege mit Kalkbrei:

1.) *Aufgeschlossene Kieselerde.*

2.) *Kieselerde* mit *kieselsauren Salzen*, z. B. *Kieselerde + kieselsaure Thonerde*: *Trass, Puzzuolane, Santorinerde* etc.

Neutrale kieselsaure Salze, z. B. Stilbit (Desmin) worin CaO, SiO_3 + kieselsaure Thonerde.

Basisch kieselsaure Salze z. B. Prehnit, worin $2.CaO, SiO_3$ + kieselsaure Thonerde

ferner *Hochofenschlacken* $= \frac{1}{3} + \frac{2}{3}$ kieselsaurer Kalk in wechselndem Verhältniss

endlich das aus $\frac{2}{3}$ *kieselsaurem Natron* und *Chlorcalcium* künst. dargestellte Salz.

3.) *Einige Thonarten* nach dem Glühen.

Von diesen Substanzen enthalten *einige* Wasser, *andere* nicht. Der ungeglühte Prehnit erhärtet nicht, wohl aber der geglühte, von Wasser befreite. Der künstlich darge-

stellte wasserhaltige durch $\frac{2}{3}$ kiesels. Natron erhaltene Niederschlag erhärtet, dagegen der Tafelspath *nicht* weder vor noch nach dem Glühen.

Diejenigen Verbindungen, welche bereits eine kieselsaure Kalkverbindung, namentlich eine basische ($\frac{2}{3}$ oder $\frac{1}{2}$ basische) enthalten, brauchen verhältnissmässig weniger Kalk aufzunehmen, als diejenigen, welche noch keinen kieselsauren Kalk enthalten.

Es muss aber ausdrücklich hier bemerkt werden, dass nur *Gemische* von *kieselsaurem Kalk* mit aufgeschlossener *Kieselerde* und von *kieselsaurer Thonerde* mit aufgeschlossener *Kieselerde* erhärten, wie z. B. im Trass, Puzzuolane, Santorinerde, — dass aber *saure, kieselsaure Kalk- und Thonverbindungen nicht* erhärten, denn sonst müssten die künstlich dargestellten Verbindungen: $2.SiO_3$, $CaO + 2$ aq und $5.SiO_3$, $Al_2O_3 + 5$ aq erhärten mit Kalk, was aber weder im *geglühten*, noch im *lufttrocknen* oder *feuchten* Zustande der Fall ist. In obigen Fällen, ebenso wie in einigen Thonarten erleichtert das Alkali das Eingehen der basisch kieselsauren Kalk-Verbindung.

Der Aggregratzustand des Tafelspaths erlaubt demselben nicht, Kalk und Wasser aufzunehmen. Behandelt man aber Tafelspathpulver mit Salzsäure, so erhält man mit Kalk ein erhärtendes Product.

Die Verbindungen welche mit Kalk erhärten, müssen vorher Wasser aufnehmen können, oder schon Wasser enthalten.

Trass und Puzzuolane enthalten chemisch gebundenes Wasser und erhärten gut auf nassem Wege mit Kalk. Nach dem Glühen dagegen geben dieselben mit Kalk kein festes Product mehr.

Pettenkofer's Ansicht, dass die Aufnahme des Wassers in beiden durch die Einwirkung salzsaurer Dämpfe, die sich aus den Vulkanen stets entwickeln, herrühren, scheint dem Verfasser eine sehr glückliche Erklärung zu sein. Indem die Salzsäure aus den Mineralsubstanzen einen Theil der Basen auszieht, tritt an die Stelle derselben eine gewisse Menge Wasser und wird Kieselerde in der Form ausgeschieden, in welcher sie mit Kalkbrei zu erhärten fähig

ist. Es lassen sich durch längere kalte Digestion mit Salzsäure viele Mineralien, z. B. Feldspath, Speckstein in Körper verwandeln, die mit Kalkbrei erhärten.

Der Prehnit scheint nun gegen diese Meinung zu sprechen, indem derselbe erst nach Vertreibung des Wassers wirksam sein kann. Man muss aber berücksichtigen, dass derselbe im wasserhaltigen Zustande eine Verbindung von $2.CaO, SiO_2 + Al_2O_3, SiO_2$ ist, in welcher die Bestandtheile fest verbunden sind, dass die Verwandtschaft des Kalkes zur Kieselerde in derselben nicht zur Geltung kommen kann. Durch das Glühen wird die innige Verbindung nun offenbar aufgehoben, oder wenigstens gelockert und der basisch kieselsaure Kalk fähig gemacht, noch mehr Kalk und Wasser aufzunehmen. Ob hierbei gleichzeitig eine Zersetzung der kieselsauren Thonerde in der Art statt findet, dass sie etwas $\frac{1}{3}$ kieselsauren Kalk bildet, welcher sich mit dem vorhandenen $\frac{1}{2}$ kieselsauren Kalk verbindet, lässt sich nicht mit Sicherheit behaupten oder bestreiten. Es ist diese Zersetzung, obwohl die geglühten Thonarten in solcher Weise sich verhalten, in dem vorliegenden Falle aber unwahrscheinlich, denn in ersteren ist die freie Kieselerde die Ursache der Erhärtung.

Die Wirkung der feinen Mineralpulver beschränkt sich übrigens nur auf die Oberfläche der fein zertheilten Partikelchen derselben, denn sie sind zu dicht um ein vollständiges Eindringen des Kalkbreis zu erlauben.

Hierin ist auch mit der Grund zu suchen, weshalb man nicht zu viel Kalk denselben beimengen darf, da die Pulver eben nur kleine Mengen anzusaugen vermögen und grössere Portionen Kalk, die sich zwischen den erhärteten Theilchen lagern, den Zusammenhang wieder lockern müssten.

Der Opal, welcher schon Wasser enthält, erhärtet gut, ebenso vulkanische Producte wie Klingstein u. s. w.

Es lässt sich nicht in allen Fällen mit absoluter Gewissheit sagen, ob das Wasser, besonders wenn man das Beispiel des Prehnits im Auge hat, vor der Erhärtung oder gleichzeitig aufgenommen wird. Das Wasser des hinzugetretenen Kalkhydrats reicht nicht aus, um die erhärtete

Kalkverbindung zu erzeugen; es muss also gleichzeitig oder vorher Wasser aufgenommen worden sein.

Wird Prehnit nach dem Glühen in Wasser gelegt, so nimmt derselbe das Wasser, welches er verloren, nicht wieder auf. Gehlenit und Blätterzeolith, auf dieselbe Weise behandelt, verbanden sich nach wochenlangem Liegen im Wasser ebenfalls nicht wieder mit demselben.

Demnach möchte bei der Erhärtung des Prehnits die Aufnahme des Wasser gleichzeitig mit der Bildung des basischen Kalksalzes erfolgen.

Die Portland-Cemente nehmen die ganze Quantität Wasser, welche sie nach der Erhärtung enthalten, vor der Erhärtung auf, d. h. der Kalk sättigt sich mit Wasser (S. weiter unten über den Wassergehalt der Mörtel).

Ausser den angeführten Fällen, in welchen sich auf nassem Wege ein erhärtetes Product bildet, wird dasselbe und zwar in einer für die Analyse am tauglichsten Form durch Behandeln von gebranntem Kalk mit Wasserglas erhalten.

In der Praxis verwendet man nur die auf trockenem Wege, durch Glühen von Thon und Kreide, oder von gemahlenem Feuerstein und Kreide, von Mergeln und Kalksteinnieren u. s. w. erhaltenen Producte.

Die gebrannten Cemente müssen 5—7 Aeq. Kalk auf 1 Aeq. Kieselerde enthalten.

Der Erhärtungs-Process, welcher je nach der Natur der angewandeten Bestandtheile, der feinen Vertheilung derselben und des gut geleiteten Brennens der Cemente, mehr oder weniger rasch eintritt, besteht nun darin, dass die Kieselerde, welche mit Kalk übersättigt in den Cementen enthalten ist, sich nach Aufnahme der erforderlichen Mengen Wasser indiejenigen Verbindungen mit Kalk umsetzt, zu welchen sie die meiste Neigung besitzt.

Es ist gezeigt worden, dass eine Verbindung von 3 Aeq. Kalk mit 1 Aeq. Kieselerde das Maximum von Kalk enthält, welches auf trocknem Wege sich mit der Kieselerde vereinigen kann. Diese Verbindung erhärtet noch nicht in Wasser.

In den gebrannten Cementen sind nun 6—7 Aeq. Kalk zusammengesintert vorhanden, wovon ein Theil an Eisen-

oxyd und an Thonerde gebunden ist zu Verbindungen, welche mit Wasser und der überall vorhandenen Kohlensäure in Berührung, sich sehr leicht in ihre Bestandtheile zersetzen.

Die mit Kalk übersättigte kieselsaure Kalkverbindung, nebst dem thonsauren und eisensauren Kalk zerfallen nun in Thonerde, kohlensauren Kalk, Eisenoxyd und Kalkhydrat, welches letztere ausgestossen wird, wie man bei jedem Erhärtungsprocesse und zwar während der ganzen Dauer desselben wahrnehmen kann, und in diesem alkalischen Medium bildet sich allmählich die steinharte kieselsaure Kalkverbindung, ebenso, wie sie sich bei der Behandlung von Kalkhydrat mit Wasserglas in der alkalischen, und nach und nach immer mehr alkalisch werdenden Wasserglaslösung erzeugt.

Der ausgestossene Kalk rührt aber nicht allein von dem zerfallenden drittel kieselsauren Kalk ($3.CaO, SiO_3$) her, welcher durch Wasseraufnahme in eine Verbindung von halb- und drittelsaurem Kalk übergeht, sondern auch von dem Zerfallen der basischen Aluminate, welche mit Wasser übergossen bei gewöhnlicher Temperatur zerfallen, indem die Thonsäure als schwache Säure nur 1 Aeq. Basis dauernd binden kann, wenn nicht Kohlensäure noch auf die letztere Verbindung einwirkt. — Ebenso zerfällt auch die mit Eisenoxyd zusammengesinterte basische Kalkmasse mit Wasser leicht und scheidet Kalkhydrat ab. — So würde also, selbst wenn keine Spur freien Kalks im Mörtel vorhanden wäre (was in der Praxis aber nicht vorkommt) schon aus den thonsauren und eisensauren Verbindungen das alkalische Medium geschaffen, in welchem die erhärtende kieselsaure Kalkverbindung sich erzeugen kann.

Man wird es daher begreiflich finden, dass man etwas mehr als 3 Aeq. Kalk auf 1 Aeq. Kieselerde (SiO_3) nehmen muss, um die Bildung der erhärtenden Verbindung zu erleichtern. In dem Mörtel selbst ist durch die basischen Aluminate und Eisenoxydverbindungen, welche mit Wasser zerfallen, schon für Vorhandensein von Aetzkalk gesorgt.

Die Thonerde und das Eisenoxyd nehmen, so weit sie in der That mit Kalk verbunden gewesen sind, Wasser auf

und sind als Hydrate in der Masse vertheilt, tragen aber nicht das Mindeste zur Erhärtung bei. Ist sehr viel überschüssiger Kalk vorhanden, so bilden sich in der Masse zuweilen rhomboëdrische Krystalle, welche *reines* Kalkhydrat sind, auf welche Winkler zuerst aufmerksam gemacht hat, der dieselben in den aus strehlener Kalkstein gebrannten Mörteln erhielt, indem er in die noch weiche Masse einen Glasstab steckte, der erst bei grösserer Consistenz der Masse herausgezogen wurde. In dem entstandenen Hohlraum waren die obigen Krystalle gebildet worden.

Wird die Einwirkung der Kohlensäure ausgeschlossen, so zersetzt sich nur der eisensaure Kalk in Eisenoxyd und Kalk, — während der thonsaure Kalk als solcher in der Verbindung bleibt. Auch in dieser Form trägt der thonsaure Kalk nichts zur Erhärtung bei, ebensowenig wie die thonsaure Magnesia, welche sich öfter in kleinen Mengen in den Cementen bildet.

Diese Form des Erhärtungsprocesses ist also verschieden von der auf *nassem* Wege, welche oben besprochen worden und die nur in einer Aufnahme von Wasser und Kalk besteht, während hier ein Zerfallen überbasischer Kalkverbin dungen in einem alkalischen Medium, welches die zerfallenden Verbindungen selbst liefert, stattfindet.

Das Endresultat ist aber in beiden Fällen dasselbe. Es bildet sich diejenige Kalkverbindung, welche die grösste Cohäsion besitzt. Die Cohäsion muss prädisponirend zur Erzeugung dieser Verbindung wirken; sie bestimmt ja auch die Bildung von kohlensaurem Kalk, wenn man Kalkwasser zu kohlensaurem Kali setzt, und nicht die grössere Verwandtschaft des Kalks zur Kohlensäure, welche nicht vorhanden ist.

Dass bei der ersteren Form der Erhärtung das alkalische Medium auch vorhanden ist, bedarf keiner Erwähnung.

Hat sich nun die feste Kalkverbindung einmal erst fertig gebildet, und wird derselben nun durch Glühen das Wasser entzogen, so erhärtet dieselbe beim Befeuchten mit Wasser nicht wieder, wie der Gyps, denn es fehlen die Bedingungen zur Erzeugung desselben: das alkalische Me-

dium und eine zerfallende überbasische Kalkverbindung. Wird aber die geglühte Verbindung wieder mit etwas mehr Kalk geglüht, so geht der Erhärtungsprocess von Neuem wieder vor sich.

Uebrigens kann man nicht mit Gewissheit behaupten, dass die erstere Form der Erhärtung: das Aufsaugen von Kalkhydrat durch neutralen, $\frac{2}{3}$ oder $\frac{1}{2}$ kieselsauren Kalk, bei der letzteren Bildung des erhärteten Körpers ganz ausgeschlossen wäre, denn es können ja in der Masse theilweise ein Gemisch von $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$ und basischeren kieselsauren Kalkverbindungen vorhanden sein, welche sich mit einem Theil des freiwerdenden Kalkhydrats sättigen, welches sich aus dem überbasischen Silicat ausscheidet.

Einen überaus werthvollen Bestandtheil hydraulischer Mörtel bilden die Alkalien, auch wenn sie in sehr geringer Menge 1 — $1\frac{1}{2}$ p.C., wie im Portland-Cement vorkommen. Sie dienen dazu, Mörtel, welcher erst langsam zu erhärten geneigt ist, viel schneller zum Erhärten zu bringen, indem sie durch ihre Löslichkeit in Wasser schnell ein alkalisches Medium erzeugen, welches das Erhärten begünstigt. Sie tragen beim Brennen zur leichteren Verbindung der Kieselerde mit dem Kalk und der Thonerde mit derselben Base bei, indem sie die Kieselerde und Thonerde in aufschliessbaren Zustand versetzen. Ist eine geringe Menge kieselsaures und thonsaures Kali gebildet worden, so treiben neue Portionen Kalk wieder das Alkali aus, und dieses wird zu demselben Zweck, wie oben, wieder verwendbar, so dass eine kleine Menge für die leichtere Vereinigung der Kieselerde und Thonerde mit dem Kalk hinreicht.

Man weiss längst, dass durch Zusatz von einigen Procenten trocknen Wasserglases ein schlechter Mörtel beim Brennen in einen bessern verwandelt wird. Es empfiehlt sich auch, dem Mörtel das Alkali in Form von feingepulvertem Feldspath oder Granit hinzuzusetzen. Puzzuolane und Trass verdanken ausser ihrem Wassergehalt auch dem grossen Gehalt von Alkali (5 — 8 p.C.) ihren Werth zur Mörtelerzeugung. Ebenso die Santorinerde, welche 8 p.C. Alkalien enthält. Andere Substanzen, welche viel Alkali enthalten, muss man dagegen als Zusatz zu Mörtel zu ver-

meiden suchen. Wenn man z. B. einem Mörtel statt des Feldspathpulvers eine grössere Mengs trocknes Kali-Wasserglas zusetzt, so kann dadurch allerdings ein schlechter Mörtel erheblich verbessert werden, indem sich aus Aetzkalk und Wasserglaslösung dann schnell ein erhärtendes Product erzeugt. Allein bei Zusatz von mehr als 5 — 6 p.C. Wasserglas tritt der Uebelstand ein, dass man nun einen stark hygroskopischen Bestandtheil in den Mörtel gebracht (Kali und kohlensaures Kali). Wird ein solcher Mörtel nicht sogleich verarbeitet, sondern längere Zeit aufbewahrt, so wird in Folge der angezogenen Feuchtigkeit schon während des Lagerns eine Erhärtung hervorgerufen werden d. h. der Mörtel würde verdorben werden, da der einmal erhärtete Mörtel durch Austreiben des Wassers nicht wieder brauchbar gemacht werden kann.

Besser würde man schon thun, trocknes Natronwasserglas (5 — 6 p.C.) fein gepulvert vor oder nach dem Brennen einem schlechten Mörtel zuzusetzen, indem das kohlensaure Natron wenigstens keine Feuchtigkeit anzieht, sondern höchstens auswittert.

Der Kostenpunkt würde aber wohl die Anwendung des Wasserglases im Grossen verbieten.

Sollte das Alkali als kieselsaures Kali vorhanden sein, so würde ebenfalls beim Uebergiessen mit Wasser durch den Kalk das Alkali freigemacht und das alkalische Medium sofort hergestellt werden.

In den meisten Fällen wird das Alkali aber als kohlensaures vorhanden sein und dieses beim Uebergiessen mit Wasser sich mit Kalk ebenfalls zersetzen und eine alkalische Flüssigkeit bilden.

Kuhlmann*) nimmt an, dass beim Brennen von Kalk und Thon sich künstlich Verbindungen bilden, die den natürlichen Verbindungen: Apophyllit, Mesotyp, Stilbit analog sind, ja dass man sogar eine dem Analcim analoge künstliche Verbindung erzeugen kann. Diese Verbindungen sind wasserhaltig, und wenn sie in natürlichen Kalken vorkommen, so verlieren sie das Wasser beim Brennen, um es

*) Ann. de Chimie, Nov. 1847.

beim Befeuchten wieder aufzunehmen und so ein schnelles Erhärten der Mörtel herbeizuführen.

„Wenn sich diese Doppelsalze oder analoge Verbindungen während des Brennens künstlicher Gemische bilden, so sind die erzeugten Silicate wasserfrei, also in demselben Zustande, wie die natürlichen nach dem Brennen. Es findet daher (!) beim Erhärten der hydraulischen Mörtel dieselbe Erscheinung statt, wie beim Erhärten des Gypses u. s. w."

Alle diese Behauptungen, die sich auf keine einzige Thatsache stützen, beruhen auf dem Missverständniss der allereinfachsten Erscheinungen. Keine einzige der angegebenen Verbindungen erhärtet mit Wasser, und der Beweis, dass sie sich überhaupt im Mörtel bilden können, möchte Kuhlmann doch sehr schwer werden. Und es braucht doch wohl nur berücksichtigt zu werden, dass, wenn man kieselsaures Natron und kieselsaure Thonerde mischt, oder das Thonerdesalz mit kieselsaurem Kalk versetzt, daraus weder ein Mesotyp oder Sodalith, noch ein Prehnit oder Zeolith entsteht. Solche Gemenge kommen, namentlich in schlechten Mörteln, in allen möglichen Formen vor, und haben dieselben, wie Jeder einsieht, nicht die entfernteste Aehnlichkeit mit jenen Mineralverbindungen.

Wenn der Mörtel andere Substanzen enthält, als die Hauptbestandtheile: basisch kieselsauren Kalk und thonsauren Kalk mit etwas thonsaurer Magnesia und dem kohlensauren Alkali, so sind sie darin als Körper vorhanden, tragen aber, auch wenn sie Wasser aufnehmen sollten, niemals etwas zur Erhärtung des Mörtels bei, und es wird schwerlich Jemanden geben, welcher die in allen schlechten Mörteln vorhandenen, bei jedem einzelnen Exemplar natürlich verschiedenen, zusammengesinterten Bestandtheile kennen lernen wollte.

Wenn kieselsaure Thonerde im Mörtel vorhanden, so ist sie nach dem Erhärten nur als Körper, der vom kieselsauren Kalk umschlossen ist, vorhanden und nicht in chemischer Verbindung. Wird ein solcher Mörtel, der nach dem Erhärten unveränderte kieselsaure Thonerde enthält, nach dem Zerkleinern in Pulver, mit kohlensaurem Wasser behandelt, so kann man den ganzen Kalk in kohlensauren

Kalk verwandeln und diesen mit Salzsäure fortnehmen, alsdann bleibt Kieselsäure und kieselsaure Thonerde zurück. (S. unten). So verhält sich keine natürliche Verbindung von kieselsaurem Kalk, kieselsaurer Thonerde + Wasser, wie wir sie in den Zeolithen und vielen anderen Verbindungen kennen.

Was nun die Aufnahme von Wasser und den Gehalt des Mörtels an Wasser nach dem Erhärten betrifft, so kann man, nach der Zusammensetzung des hydraulischen Mörtels aus unlöslichem Rückstand, basisch kieselsaurem Kalk und und den allmählich zerfallenden thonsauren Kalk- und Magnesia-Verbindungen, und dem gebildeten kohlensauren Kalk, leicht annähernd den Wassergehalt berechnen, den diese beim Erhärten aufnehmen.

Da das basische Kalksalz ebensoviel Aequivalente Wasser als Kalk enthält, und der Hauptbestandtheil der Kalk ist, so braucht man nur aus dem procentischen Kalkgehalt (nach Abzug des an Kohlensäure gebundenen Kalkes) den zugehörigen Wassergehalt nach (CaO + HO) zu berechnen und unter der Annahme, die nicht sehr sicher ist, dass der Eisenoxyd- und Thonerde- und Magnesiagehalt völlig sich mit Wasser sättige und 1 Aeq. aufnimmt, den Wassergehalt von Fe_2O_3, HO, Al_2O_3, HO und MgO, HO*) hinzurechnen. Bei dem hohen Atomgewicht des Eisens und des Aluminiums und der meist geringen Menge dieser Oxyde im Verhältniss zum Kalk, wird indess dadurch nur ein kleiner Fehler entstehen können.

Ein *Portland-Cement* und		ein *Roman-Cement*		*Cement aus Opal und gefälltem kohlens. Kalk, beide ganz rein*, vom Verfasser dargestellt.	
Unlöslich:	8,3	Unlöslich:	6,0		
In Salzs. lösl.		In Salzs. lösl.			
Kieselerde	9,10	Kieselerde	15,1		
Kalkerde	49,31	Kalkerde	40,0		
Eisenoxyd	3,3	Eisenoxyd	7,1		
Thonerde	5,10	Thonerde	4,2	Unlöslich:	0,76
Magnesia	0,62	Magnesia	1,3	Kieselerde	12,43
Kali u. Natron	0,90	Kali u. Natron	1,3	Kalk	56,0
Wasser	8,81	Wasser	8,7	Wasser	8,1
Kohlensäure	14,24	Kohlensäure	15,1	Kohlens.	23,1
	99,68		98,8		100,39

*) Das Magnesiahydrat muss bald in kohlensaures Salz übergehen und nur der Theil des Eisenoxyds und die Thonerde, die wirklich mit Kalk verbunden war, wird beim Abscheiden Wasser aufnehmen.

Im Portland-Cement entspricht 14,2 Kohlensäure: 18,3 p.C. Kalk, also bleiben noch 31,0 p.C. Kalk, welche 9,7 p.C. Wasser entsprechen (gef. 8,8)

Im Roman-Cement entspricht 15,1 Kohlensäure 20 p.C. Kalk, also verbleiben noch 20 p.C. Kalk, entsprechend: 6,3 Wasser. (gef. 8,7).

Rechnet man für Eisenoxyd und Thonerde in beiden Fällen 1 Aeq. Wasser zu, so erhält man für

Portland-Cement		*für Roman-Cement*		*und für das 3. Cement.*	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
8,8	11,7	8,7	7,92	8,1	9,3

Winkler giebt als Analyse eines Cements (dies. Journ. Bd. **67**, S. 444.)

10,81 p.C. Wasser + 5,51 p.C. Kohlensäure + 43,6 p.C. Kalk + 10 p.C. Thonerde + 23 p.C. Kieselerde = 92,9.

Magnesia, Sand und Thon bildeten den Rest von 100.

5,51 p.C. Kohlensäure binden 7,4 p.C. Kalk, also bleiben 36,2 p.C. Kalk, welche verlangen: 11,1 aq. (gef. 10,8).

Rechnet man das Wasser für 10 p.C. Thonerde hinzu, so erhält man 12,8 (gef. 10,8).

Bei anderen Cementen, besonders bei schlechten Mörteln, findet man, wie man leicht denken kann, erheblichere Unterschiede.

Gewöhnlich dauert die Aufnahme des Wassers, namentlich bei Portland-Cementen einige Zeit. Das Portland-Cement theilt die Eigenschaft des Materials, aus welchem dasselbe bereitet worden (Madway-Thon), d. h. er ist leicht schmelzbar und befindet sich in einem Zustande der Verglasung, wie Pettenkofer zuerst angegeben. In der That bemerkt man unter dem Mikroskop, dass die kleinen Partikeln eine geschmolzene, poröse Masse (wie Schwamm aussehend) darstellen und beim Pulverisiren in lauter Blättchen zerfallen, die sich über einander ablagern, durch ihre grosse Dünne es aber möglich machen, dass das Wasser überall eindringt. Es gehören aber 2—3 Wochen dazu, ehe alles Wasser vom Portland-Cement aufgenommen wird. Dann tritt ein Stillstand ein und die Masse (bei 100° getrocknet) behält constanten Wassergehalt. Wird das erhärtete Cement ge-

glüht, so erhärtet es nicht mehr mit Wasser, sondern backt nur etwas zusammen, nimmt aber ungefähr dieselbe Quantität Wasser und zwar in einigen Stunden auf, während früher 14 Tage bis 3 Wochen dazu gehörten. Ganz so verhält sich auch die durch Uebergiessen von Kalk mit Wasserglas dargestellte Verbindung.

Dieser eigenthümliche verglaste Zustand ist es nun auch, welcher Portland-Cement vor der Kohlensäure und dem Wasser der Luft schützt. In 9 Monaten nahm eine Sorte davon 1,85 p.C. Kohlensäure auf, während andere Mörtel, wenn sie eine gleiche Zeit an der Luft lagen, 10—18 p.C. aufgenommen hatten und unter Wasser nicht mehr erhärteten.

Der basisch-kieselsaure Kalk ($5.CaO, 2.SiO_3 + 5$ aq.) sowohl wie der thonsaure Kalk sind in Wasser *nicht ganz unlöslich*. Der thonsaure Kalk, welcher aus Thonerde-Kali und Alaun gefällt wurde, schrumpfte beim längeren Auswaschen auf $\frac{1}{3}$ seines Volumens zusammen. Wird der kieselsaure Kalk sehr lange, z. B. ein halbes Jahr mit kohlensäurefreiem Wasser behandelt, so löst sich jedes Mal etwas davon auf; nebst Thonerde und Kalk findet man auch Kieselerde in der Lösung.

Wie kommt es aber, dass bei dieser fortwährenden Lösung des Kalksalzes in Wasser, wodurch dasselbe namentlich an Basis verliert, Wassermörtel ein so hohes Alter erreichen kann, wie die Erfahrung lehrt?

Zur Beantwortung dieser Frage müssen eine Reihe von Erscheinungen erörtert werden, die bisher nicht berührt werden konnten.

Die Metamorphosen, welche die Bestandtheile des hydraulischen Mörtels erleiden, sind mannichfacher Art, wenn das Wasser, wie es in der Regel der Fall ist, Substanzen aufgelöst enthält, welche lange Zeit auf einen so veränderlichen Körper, wie den basisch-kieselsauren Kalk und den thonsauren Kalk einwirken.

Wenn man Portland-Cement oder ein beliebiges anderes Cement in eine verdünnte Auflösung von Kochsalz bringt, so wird der Erhärtungsprocess nicht nur wesentlich verlangsamt, sondern das Product wird ein wesentlich anderes.

Die grosse Härte, welche die Mörtel in reinem oder in etwas kohlensäurehaltigem Wasser erlangen, wird wesentlich modificirt, und die meisten Mörtel verhalten sich in der Kochsalzlösung sogar nur wie schlechter Luftmörtel und sind leicht zu zertheilen, indem sich der kieselsaure Kalk mit dem Kochsalz in basisches Chlorcalcium und kieselsaures Natron umsetzt. Portland-Cement widerstand noch am Besten der Wirkung des Kochsalzes.

Enthält das Wasser schwefelsaure Alkalien, so erhält man zwar Producte, die meist ziemlich hart sind, die aber, wenn sie längere Zeit mit reinem Wasser behandelt werden, an Festigkeit sehr verlieren, indem eine ziemliche Menge Gyps, welcher sich erzeugt hat, ausgewaschen wird. Fuchs hat schon die Schädlichkeit dieser Lösungen angeführt. Nichtsdestoweniger hat Kuhlmann in neuerer Zeit wieder solche gypserzeugende Mischungen empfohlen (s. Ann. de Chim. Nov. 1847).

Ist schwefelsaure Magnesia wie im Meerwasser neben dem Kochsalz vorhanden, so werden, wie vielfach die Erfahrung lehrt, die Mörtel erheblich angegriffen und verlieren ihre Festigkeit völlig.

Wird nun von der Wirkung des Meerwassers abstrahirt, welches erfahrungsmässig die Anwendung des Wassermörtels nicht zulässt, und fassen wir nur die Einflüsse des Flusswassers und der süssen Wasser auf, so zeigt sich auch hier eine merkwürdige Veränderung.

Alles Wasser enthält Kohlensäure und diese wird nicht nur mit Begierde vom freien Kalk in den Mörteln aufgesogen, sondern dieselbe wirft sich auch auf den basischkieselsauren Kalk und zersetzt denselben. Da nun der erhärtete Mörtel feste grössere Massen repräsentirt so wird die Einwirkung der Kohlensäure eine begrenzte sein müssen, weil 1) das Eindringen in die feste Masse um so mehr erschwert wird, je dicker die Schicht des erhärteten Mörtels ist, und 2) indem der gebildete kohlensaure Kalk sich um andere Theile kieselsauren Kalk so fest ablagert, dass diese vor der weiteren Umwandlung geschützt werden.

Feichtinger hat hierüber eine Reihe mühevoller Untersuchungen geführt, indem er erhärtete Mörtel in gan-

zen Stücken (Dimensionen sind nicht angegeben) mit kohlensaurem Wasser behandelte, alsdann durch Erhitzen das Wasser verjagte, hierauf von Neuem in kohlensaures Wasser legte, und diese Proceduren 5 Monate lang fortsetzte. Nach Verlauf dieser Zeit nahmen die Mörtel keine Kohlensäure mehr auf.

Die Resultate dieses Verfahrens sind in folgender Tabelle enthalten:

Es absorbirten in 3 Monaten in reinem Wasser:

	A. *Portland-Cement.*		B.	C.	D.	E.	F.
			Bayerische Cemente, durch Brennen von Mergeln dargestellt.				
	p.C.		p.C.	p.C.	p.C.	p.C.	p.C.
	4,2	Kohlens.	8,1	4,3	4,8	8,5	6,8 CO_2.
In kohlensaurem Wasser nahmen diese auf im Ganzen							
in 1 Monat:	14,4	„	16,3	9,8	17,3	15,1	13,5
nach 2 Monaten:	16,7	„	19,2	15,3	20,4	19,7	18,8
„ 3 „	18,2	„	19,4	19,1	23,8	21,2	20,2
„ 4 „	20,8	„	19,4	21,2	24,0	21,3	22,3
„ 5 „	20,9	„	19,4	21,2	24,0	21,3	22,5
entsprech. Kalk:	26,5	CaO.	27,4	26,9	30,6	27,2	28,6CaO.
Es enthielt nun vorher:	42,3	Kalk.	35,3	37,1	41,7	36,8	40,9CaO.
Also blieben übrig:	15,8	„	10,5	10,2	11,1	9,6	12,3CoO.

Als ich diese in den Verhandlungen der Müchener Academie 1858 enthaltenen Verhältnisse las, glaubte ich, dass sich mit Hülfe der Kohlensäure eine Analyse der hydraulischen Mörtel bewerkstelligen liesse.

Um hierüber vorher einen Anhaltepunkt zu haben, stellte ich die verschiedenen Kalksilicate, welche im Kapitel: „kieselsaurer Kalk" angeführt sind, dar, und kam zu der Gewissheit, dass auf diese Weise, trotzdem sich hier ziemlich constante Verhältnisse zu ergeben schienen, kein Resultat zu erwarten war, sondern man den grössten Täuschungen ausgesetzt gewesen wäre, wenn man die Eigenschaften der Kalksilicate nicht vorher studirt hätte.

Der nicht an Kohlensäure gebundene Theil des Kalks nämlich wird deshalb von dieser mit grosser Begierde den Kalk an sich reissenden Säure verschont, weil der gebildete

kohlensaure Kalk, also z. B. im ersten Falle, beim Portland-Cement (20,9 CO_2 + 26,5 CaO) = 47,4 p.C. der ganzen Masse, die übrigen kieselsauren Kalkpartikeln fest umschliesst und die Kohlensäure abhält.

Als das Portland-Cement (s. oben), welches erhärtet 9,1 p.C. SiO_3 + 49,3 Kalkerde + 8,8 aq. + 14,2 p.C. Kohlensäure etc. enthielt, als feines Pulver in einer sehr dünnen Schicht befeuchtet, nur lose mit Fliesspapier bedeckt, unter öfterem Umrühren und mehrmaligem neuen Zerreiben 3 Monate lang der Luft ausgesetzt worden, wurden aus der Masse 33,7 p.C. Kohlensäure entwickelt, entsprechend 43,5 Kalkerde.

Wird das Kalksalz, welches man durch Fällen von $\frac{2}{3}$-kieselsaurem Natron mit Chlorcalcium erhält, der Luft nur 8 Tage ausgesetzt, so ist es zum grossen Theil in kohlensauren Kalk verwandelt und ist die Darstellung der Verbindung im kohlensäurefreien Zustande überhaupt sehr schwierig.

Allein, nicht nur die basisch kieselsauren Kalkverbindungen, sondern auch der saure, kieselsaure Kalk wird durch die Kohlensäure der Luft mit grosser Schnelligkeit zersetzt. Wird der saure, kieselsaure Kalk ($2.SiO_3$ + CaO + 2 aq.) im völlig kohlensäurefreien Zustande 4 Wochen lang der Luft ausgesetzt, so entwickelt derselbe mit Salzsäure eine grosse Quantität Kohlensäure, welche 10,1 p.C. des Salzes betrug. Berechnet man den ganzen Kalkgehalt, unter Ausscheidung des Wassers als an Kohlensäure gebunden, so dass also die Formel $2.SiO_3 + CaO, CO_2$ entstände, so würde dieselbe 15,4 p.C. Kohlensäure verlangen.

Die angeführten Thatsachen sind keiner zweideutigen Interpretation fähig. Man ersieht aus ihnen, dass selbst das saure kieselsaure Salz in 4 Wochen schon circa $\frac{2}{3}$ des Kalkgehalts an Kohlensäure abgiebt, dass also ein Gemenge entsteht aus kohlensaurem Kalk, Kieselerde und etwas unzersetztem kieselsauren Kalk, und dass es nur auf die Zeit und möglichste Zerkleinerung der Masse überhaupt ankommt, um die basischen und sauren Kalksilicate vollständig zu zersetzen und in Kieselerde und kohlensauren Kalk zu verwandeln.

Ein Wassermörtel wird daher, wenn er im Wasser altert, eine vollständige Umsetzung seiner Bestandtheile erleiden, die ihre Grenze einzig und allein in der festen Masse selbst findet, insofern das Eindringen von Kohlensäure eben nur bis zu einem gewissen Grade möglich ist und abhängig ist von der Dicke der Mörtelschichten. Dünne Schichten werden procentisch reicher an Kohlensäure sein müssen, wie dicke, und die der Oberfläche zunächst liegende Schicht stärker mit Kohlensäure beladen sein, als die inneren Schichten, die möglicherweise ganz vor der Wirkung der Kohlensäure geschützt sein können durch die äusseren Schichten.

Ein gealterter Wassermörtel besteht daher aus ganz anderen Bestandtheilen als ein frisch erhärteter. Das frisch erhärtete Cement besteht nur aus basisch-kieselsaurem Kalk*), thonsaurem Kalk, thonsaurer Magnesia, Eisenoxydkalk, kohlensaurem Kalk, Wasser und kohlensaurem Alkali nebst wechselnden Procenten in Salzsäure unlöslichen Rückstandes. Allmählich nun wird der thonsaure Kalk und die thonsaure Magnesia zersetzt in Thonerdehydrat, Magnesiahydrat, Eisenoxydhydrat und kohlensauren Kalk. Der basisch-kieselsaure Kalk geht über in ein Gemisch von kohlensaurem Kalk, neutralem und saurem kieselsauren Kalk und in Kieselerde, die ausgeschieden wird, während das Alkali zum grössten Theil ausgewaschen werden kann.

Der erhärtete Mörtel bereitet sich also in seiner eigenen Substanz selbst das Mittel, welches ihn vor der Auflösung durch Wasser schützt, welche unfehlbar mit der Länge der Zeit erfolgen würde, da das basische $\frac{3}{5}$-kieselsaure Kalksalz in Wasser nicht unlöslich, sondern nur schwerlöslich ist. Ist das Wasser ein Säuerling, so wird kohlensaurer Kalk gelöst.

Wenn nun kohlensaurer Kalk mit Kieselerde zusammentrifft, was geschieht alsdann?

Fuchs hat dargethan, dass wenn Kieselerde aus verdünntem Wasserglas in porösen Körpern: Thon, Backstein,

---

*) $2.SiO_2, 5.CaO + 5\ aq. = \left\{\begin{matrix} SiO_3 + 3.CaO \\ SiO_3 + 2.CaO \end{matrix}\right\} + 5\ aq.$

Ziegelstein, Magnesia, durch die Kohlensäure der Luft abgeschieden wird, dieselbe sich an die zarten Theile so fest anklammert, dass dieselben in eine steinharte Masse verwandelt werden.

Wird *Kreidepulver* mit Wasser zu Teig gerieben, alsdann in verdünntes Wasserglas einige Zeit gelegt, getrocknet, wiederum in Wasserglas gelegt und bei Zutritt der Kohlensäure der Luft langsam getrocknet und diese Procedur mehrmals wiederholt, so erhält man ein steinhartes Product, welches nicht wieder in Wasser erweicht und so hart ist, dass es Politur annimmt. Eine chemische Einwirkung des Wasserglases findet nicht im Geringsten statt, und es ist nur die durch die Kohlensäure der Luft abgeschiedene Kieselerde, die nach dem Austrocknen die vorher ganz losen Theilchen des kohlensauren Kalks durch Adhäsion so stark an sich zieht, und dadurch, dass die kohlensauren Kalktheilchen so locker und fein zertheilt vorhanden sind, nun auch so fein durch die ganze Masse vertheilt ist, dass ein homogenes Ganze von Marmorhärte entsteht. Man muss dazu stets verdünntes Wasserglas anwenden, denn concentrirtes wird von Kohlensäure viel schwerer zersetzt.

Marmorpulver und gepulverter Kalkstein verhalten sich ebenso. Der Dolomit, sagt Fuchs, scheint den Kalkstein in dem Härtegrad, welchen er auf genannte Weise erlangt, noch zu übertreffen, und, da er merklich härter ist als Kalkstein, so bekommt schon dadurch die mit seinem Pulver und Wasserglas gebildete Masse eine grössere Widerstandsfähigkeit. Der Dolomit gehört zu den besten Mitteln, um mit abgeschiedener Kieselerde steinharte Producte zu erzeugen und kann der Verf. diese Versuche völlig bestätigen.

Es wurden aus Kreide-, Kalkstein- und Dolomitpulver felsenharte Producte vom Verf. erhalten.

Wird die Kieselerde aus einem von den früher beschriebenen sauren Salzen: aus der kieselsauren Magnesia, dem sauren kieselsauren Kalk und der sauren kieselsauren Thonerde (bei 100° getrocknet) mittelst einer Mineralsäure abgeschieden, so erhält man dieselbe nicht als Gallerte, *sondern ganz* in derselben Form, welche das Salz selbst

besass, also in Stücken von milchig-weisser Farbe, wenn die Verbindung in Stücken angewendet worden. Die Säure ist also das Bestimmende der Form in diesen Verbindungen, ebenso wie sie das Bestimmende des Wassergehaltes in den *sauren* Salzen ist, denn jedem Aequivalent Kieselerde entspricht ein zugehöriges Aequivalent Wasser.

Bei den *basischen* kieselsauren Kalksalzen dagegen ist der Kalk das bestimmende Element, und hier entspricht einem Aequivalent Kalk in der Verbindung ein zugehöriges Aeq. Wasser.

Wie bekannt, wird der gelöschte Kalk in feuchtem Medium, also in Wasser, wenn er allmählich Kohlensäure anzieht, steinhart. Ist der Körper, aus dem er sich bildet fest und hart, so nimmt der kohlensaure Kalk auch diese Form an.

Diese Bedingung wird nun durch den Wassermörtel vollständig erfüllt, denn der erhärtete kieselsaure Kalk ist ein festes, schweres und hartes Product. Der sich aus demselben bildende kohlensaure Kalk, findet also alle Bedingungen vor, die nothwendig sind, um ein steinhartes Product zu liefern.

Die sich aus dem Wasserglas langsam abscheidende Kieselerde hat nun, wie eben gezeigt, die Eigenschaft, auch den kohlensauren Kalk, sei es in Form von *Kalkstein*, *Kreide*, *Marmor* oder *Dolomit*, in eine *steinharte* Masse zu verwandeln.

Aus dem $\frac{2}{3}$-basisch-kieselsauren Kalk wird nun im feuchten Zustande ebenfalls Kieselerde in dieser Form abgeschieden, sie findet noch einen anderen Körper, der gleichzeitig entsteht, vor, welcher für sich allein schon alle Bedingungen vereinigt, damit derselbe steinhart werden kann: den kohlensauren Kalk, — und beide Factoren tragen dazu bei, ein felsenfestes Ganzes zu bilden; indem sie mit einander verwachsen, schützen sie andere Theile, welche vermöge ihrer Lage in der Masse von der Zersetzung nicht erreicht werden können, vor der Auflösung durch das Wasser.

So sind also die äussersten Schichten, weil sie der Einwirkung der zersetzenden Einflüsse am meisten ausgesetzt sind, *die an kohlensaurem* Kalk und abgeschiedener Kiesel-

erde reichsten Theile des Mörtels und wird je mehr nach dem Innern zu, wo die Kohlensäure nicht so weit ihre zersetzende Kraft ausüben kann, verhältnissmässig mehr Silicat basisch, neutral und sauer in dem buntesten Gemisch zusammen vorkommen, und kann die Analyse nicht den geringsten Aufschluss über die Qualität und Quantität jedes einzelnen geben, da die einzelnen Bestandtheile nicht zu trennen sind und nicht bestimmt werden können.

Dass die Kenntniss derselben überhaupt keinen Werth hat, leuchtet ein, denn die Betrachtung der Erscheinungen welche beim sauren und basisch-kieselsauren Kalk stattfinden, und die oben angeführt sind, sind so belehrend, dass man bei solchen mächtig fortschreitenden Zersetzungsprocessen niemals diess oder jenes bestimmte Product erwarten kann.

Man wird nun, wenn man die angeführten Metamorphosen in ihrer wahren Bedeutung auffasst, hoffentlich von dem Glauben völlig zurückkommen, dass sich eine zeolithartige Doppelverbindung irgendwie gebildet haben könne. Denn wo ist der Zeolith, der irgendwie von der Kohlensäure der Luft, vor oder nach dem Glühen angegriffen, geschweige denn von der Kohlensäure total zersetzt würde? Wo ist der Zeolith, welcher, wie die basische kieselsaure Kalkverbindung es thut, nach dem Glühen ungefähr dieselbe Quantität Wasser wieder aufnimmt, ohne aber im Sinne eines Wassermörtels zu erhärten, während die natürlichen Verbindungen das durch Glühen verlorene Wasser nicht wieder aufnehmen.

Wenn also kieselsaure Thonerde, kieselsaures Eisenoxyd, kieselsaure Magnesia in hydraulischen Mörteln vorkommen, so sind sie als Körper, der nichts zur Erhärtung beiträgt, vorhanden. In der Regel wird man die kieselsaure Thonerde in dem unlöslichen Rückstande finden, ebenso die kieselsaure Magnesia und das kieselsaure Eisenoxyd, obwohl letzteres Oxyd mit Kieselsäure Verbindungen eingeht, die durch Salzsäure leicht zersetzbar sind.

Alle diese Substanzen müssen wieder aus den erhärteten Mörteln zum Vorschein kommen, wenn man dieselben fein-

gepulvert und befeuchtet der Kohlensäure der Luft so lange aussetzt, bis der grösste Theil des Kalks hinweggenommen ist. Behandelt man alsdann die Masse mit verdünnter Essigsäure, so bleibt Kieselerde, unzersetzte kieselsaure Thonerde und alle die Verbindungen zurück, die angeblich einen Zeolith hergestellt haben sollten.

Derartige Verbindungen werden nun in weit grösserer Menge in den Producten vorkommen, die man auf nassem Wege, durch Behandlung gewisser Substanzen mit Kalkbrei erhält. Wenn z. B. gebrannter Thon oder Puzzuolane und Trass, welche 15—16 p.C. Thonerde enthalten, auf nassem Wege mit Kalk ein Cement bilden, so ist es natürlich, dass da doch nur die freie, aufgeschlossene Kieselerde, welche in den genannten Körpern enthalten ist, sich mit Kalk vereinigen kann, — eine Menge kieselsaure Thonerde dem erhärteten Product beigemengt bleiben wird. Dass kieselsaure Thonerde auf nassem Wege durch Kalk nicht zersetzt werden kann, wird aus dem was bisher auseinandergesetzt worden, wohl ersichtlich sein.

Behandelt man nun ein solches aus Thon, Puzzuolane oder Trass erhaltenes festes Product nachher mit verdünnter Essigsäure, so löst diese allmählich den kieselsauren Kalk unter Abscheidung von Kieselerde auf und es bleibt die kieselsaure Thonerde nebst anderen unlöslichen, blos als Körper beigemengt gewesenen Substanzen ungelöst zurück. Puzzuolane und Trass fällen auch sogar aus dem Kalkwasser den Kalk heraus, nach dem Glühen aber sind sie wirkungslos.

Es ist unmöglich sich über die Natur dieser Verbindungen, nach den angegebenen Erscheinungen noch einer Täuschung zu überlassen.

Im Allgemeinen werden die auf nassem Wege erzeugten Cemente in Folge der grossen Quantität von Beimischungen, die keinen Werth als Erhärtungsmaterial besitzen, in Bezug auf Festigkeit den gebrannten Producten nachstehen müssen, weil diese viel mehr Kieselerde enthalten und deshalb auch in der Praxis mit Zuschlägen von Sand u. s. w. vermischt werden, da ihre Bindekraft eine sehr bedeutende ist.

Vielfach findet man nun die Behauptung aufgestellt, dass Kieselerde mit Kalk nie ein so festes Product gebe als wie Hochofenschlacken und thonerdehaltigen Silicate, woraus man gefolgert, dass es kieselsaure Thonerde sei, welche zur Erhärtung beiträgt. Zunächst ist die erste Behauptung nicht zutreffend, denn wenn man nur die Kieselerde in der erforderlichen Form anwendet, so ist das Product keinem anderen nachstehend. Die aus edlem Opal und aus Feuerstein mit reinem künstlichen kohlensauren Kalk gebrannten Cemente konnten mit jedem anderen Cement im Härtegrade concurriren. Die gallertartige Kieselsäure giebt aber kein sehr hartes Product auf nassem Wege, weil der Kalk in dieselbe unvollkommen eindringen kann und ein grosser Theil immer als Gallerte eingeschlossen bleibt.

Etwas Wahres ist an der Behauptung in so fern, als eben Thonarten eine Menge Kieselerde durch Brennen mit Kalk in der Form hergeben, wie sie nur für einen Wassermörtel wünschenswerth ist, da sie dieselbe in feinster Zertheilung enthalten. Die Hochofenschlacke liefert *ganz* aus einem anderen Grunde gute Producte, weil sie schon reichlich $\frac{1}{3}$-, $\frac{1}{2}$- und $\frac{2}{3}$-kieselsauren Kalk oder Gemische davon enthält, die sich nur noch mit etwas Kalk zu sättigen brauchen, um eine *grosse* Portion *basischen* $\frac{2}{5}$-*kieselsauren* Kalk zu erzeugen. Folgende Hochofenschlackenanalysen werden diess deutlicher machen.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
SiO_3	50,0	39,0	70,12	65,0	50,4	52,8	36,6	46,6	40,0
CaO	26,4	19,6	19,71	12,3	17,2	5,6	35,8	28,3	28,1
MgO	2,0	2,4	0,70	2,5	1,2	9,0	4,8	—	—
Al_2O_3	18,6	26,0	6,25	8,0	16,8	3,4	18,4	18,8	14,0
FeO	2,4	5,0	1,45	5,0	21,0	1,4	2,0	1,8	—
MnO	—	—	1,40	4,5	0,8	6,2	—	2,6	1,0

Mit *Holzkohle*: I. von Thoneisenstein (Berthier). — II. Von Rasenerz und Thoneisenstein (Berthier). — III. Von Raseneisenstein (Karsten). — IV. (Reinsch). — V. Von Spatheisenstein (Berthier). — VI. Von Spatheisenstein (Berthier).

Mit *Coaks*: VII. VIII. und IX. (Montmarin).

Nr. IV. enthielt 2 p.C. Alkalien, welche wahrscheinlich bei anderen übersehen worden sind.

Wenn man nun (um den *höchsten* und den *niedrigsten* Kieselerdegehalt herauszugreifen) die Schlacken III. und VII. mit Aetzkalk erhärten lässt und dann glüht, so könnte in

III. 70 Theile Kieselerde 108 Th. Kalk binden
(nach $2.SiO_3 : 5.CaO$).

Und rechnet man die übrigen Bestandtheile in runder Zahl = 10 Theile, so würde die Zusammensetzung sich umgeändert haben in:

70,12	Kieselerde
108	Kalk
10	Andere Bestandtheile
188,12	

Man nehme ferner, um weit zu greifen, an, es seien noch 50 Theile Kalk zu viel hinzugefügt worden, also 188,12 + 50 Kalk, würde also in Summa 238,12 Gewichtstheile entstanden sein, was auf 100 Theile geben würde:

29,4 p.C. Kieselerde,

d. h. noch eine viel beträchtlichere Quantität Kieselsäure, als im Portland-Cement enthalten ist (16—20 p.C.).

Berechnet man in VII. ebenfalls nach $2.SiO_3 : 5.CaO$ den Kalkgehalt, so findet man 57,3 Kalk, also treten zu 36,6 Kieselerde 57,3 Kalk und der Rest der Bestandtheile in runder Zahl = 25,2 gesetzt macht in Summa 120,1 Gewichtstheile. — Rechnet man noch 50 Th. überschüssigen Kalk zu, so entstehen 170,1 Gewichtstheile, welche 36,6 Kieselerde enthalten. Also würden in 100 Theilen

21,5 p.C. Kieselerde

auch bei dieser an Kieselerde armen Schlacke resultiren, bei einem Ueberschuss von 32 p.C. Kalk.

Es giebt nun, wie aus dem Obigen erhellt, kaum Verbindungen, die bei verändertem Aggregatzustande und in eingegangenen Verbindungen verschiedenartiger sich ver-

halten können, als die kieselsauren Kalkverbindungen. Werden dieselben mit einer ebenfalls überaus leicht durch Kohlensäure zersetzbaren Verbindung dem kieselsauren Natron oder Kali in gewissen Verhältnissen geschmolzen, so wird weder CaO, SiO_3 noch $3.CaO, 2.SiO_3$ noch das kieselsaure Natron im Geringsten von der Kohlensäure mehr angegriffen, ebensowenig wie alle Mineralien, gewässerte und ungewässerte, die kieselsaures Alkali und kieselsauren Kalk (gleichgültig ob sauer, neutral oder basisch) enthalten, von der Kohlensäure zersetzt werden. Natrolith, Leucit, die Zeolithe, Granit, Feldspath und unzählige andere Gebirgsarten liefern den Beweis dafür. Der in Jahrhunderten stattfindende Verwitterungsprocess von Gebirgsarten kann mit obigen Verhältnissen nicht verglichen werden, indem die Verwitterung nur beweist, dass es absolut unlösliche und unangreifbare Körper nicht giebt.

Was nun den Härtegrad eines solchen Mörtels, der den Verwandlungsprocess völlig durchgemacht hat, betrifft, so ist derselbe ein ganz wesentlich verschiedener von dem Grad der Härte, welchen der basisch-kieselsaure Kalk, welcher noch nicht von der Kohlensäure umgewandelt worden, besitzt.

Die aus Wasserglas oder $\frac{2}{3}$-kieselsaurem Natron mit Kalkhydrat erhaltenen Producte zeichnen sich durch ihre Schwere aus. Dass sie sich in den Glaskolben gebildet haben, kann man im Finstern durch blosses Aufheben der Gefässe, die anscheinend viel schwerer geworden, auf der Stelle bemerken. Ist der erhärtete Körper nun gut gelungen, so wird er aber in der Regel durch den Nagel schon geritzt werden, und ist in allen Fällen, nachdem das Gefäss zerschlagen worden, in einem geräumigen Porcellanmörser mit dem Pistill mit nicht grosser Schwierigkeit zerreibbar.

Man versuche dasselbe mit einem in kohlensauren Kalk umgewandelten Mörtel. Dass der Nagel auf das felsenharte Product nicht einwirkt ist leicht erklärlich, aber auch harter Stahl ritzt dasselbe nur schwer und nur durch Bearbeitung mittelst Stemmeisen und Hammer ist dasselbe, wie ein Stück feste Gebirgsart zu zertheilen.

Ein Roman-Cement, welches 8 Wochen lang unter Wasser gestanden und ziemlich fest geworden war, verlor seine Festigkeit wieder als dasselbe mit einer 1″ dicken Schicht Wasser bedeckt, im Winter 8 Tage lang der Kälte, die von 5—8° R. schwankte, ausgesetzt war, und konnte leicht mit einem Holzspahn zerbröckelt werden.

Das letzte Resultat der Verwandlung des Wassermörtels ist also sein allmählicher Uebergang in den Zustand des Luftmörtels, der sich aber nur aus einem Theil des Wassermörtels aus angeführten Gründen bilden kann.

XXVIII.

Ueber ein neues Natronphosphat und das Vorkommen von Vanadinverbindungen in Sodalaugen.

Von

Rammelsberg.

(Monatsber. d. Königl. Preuss. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. Decbr. 1864.)

In verschiedenen Sodafabriken hat man die Bemerkung gemacht, dass das bei der Darstellung der kaustischen Soda aus den Laugen vor vollständigem Eindampfen auskrystallisirende kohlensaure Natron mit kleinen gelben und rothen Krystallen gemengt ist, welche, wie mein früherer Assistent, Herr Schöne fand, ihre Färbung einem Gehalt an *Vanadin* verdanken. Leider ist es bis jetzt nicht gelungen, diese kleinen Krystalle, welche Oktaëder und oktaëdrische Aggregate bilden, von den übrigen Salzen, in denen sie eingemengt sind, so zu trennen, dass sich über ihre Natur etwas Bestimmtes sagen liesse, namentlich ob sie, was mir wahr-

scheinlich ist, in die Kategorie jener merkwürdigen Verbindungen von Phosphorsäure, Vanadinsäure (Kieselsäure) und Natron gehören, welche Berzelius beschrieben hat. Denn ich fand *Phosphorsäure* in diesen Krystallen, wie überhaupt in der ganzen Salzmasse, welche wesentlich aus kohlensaurem Natron, kieselsaurem, unterschwefligsaurem Natron, Chlornatrium etc. besteht. Behandelt man die ganze Masse mit Wasser, filtrirt das aus Kieselsäure, Schwefeleisen etc. Bestehende ab, und lässt sie in der Kälte krystallisiren, so erhält man zuerst *drittelphosphorsaures Natron* in Krystallen

Allein diess ist ein neues, bisher unbekanntes Hydrat, welches sich im Aeusseren von dem 24 At. Wasser enthaltenden sehr unterscheidet. Es bildet farblose durchsichtige *reguläre Oktaëder**), deren Kantenwinkel 109° 8′ — 16′ — 23′ — 38′ — 46′ gefunden wurden. Sie sind einfach lichtbrechend also sicher regulär. An der Luft sind sie vollkommen beständig, verwittern nicht im mindesten; ihre Auflösung reagirt stark alkalisch und giebt mit Silbersalzen einen gelben Niederschlag und ein neutrales Filtrat. Bei etwa 100° schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, verlieren aber das letzte Atom erst beim Glühen. In der Glühhitze *schmilzt* das wasserfreie Salz, welches nach dem Wiederauflösen sich gegen Silbersalze wie vorher verhält und frei von kohlensaurem Natron ist.

A. *Phosphorsäurebestimmung.* Die Auflösung wurde mit einem schwachen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, wobei immer ein wenig Chlorsilber (entsprechend einer Beimengung von 0,1 — 0,5 p.C. Chlornatrium) zurückblieb, worauf das Silber durch Chlorwasserstoffsäure entfernt, die Phosphorsäure aber durch Magnesiamischung gefällt wurde. Sechs Versuche gaben:

20,16	p.C.	Phosphorsäure.
20,54	„	„
20,32	„	„
20,56	„	„
20,50	„	„
20,08	„	„
20,36	im	Mittel.

*) Briegleb hat bekanntlich ein Doppelsalz von je 1 Atom $\dot{N}a_3\ddot{\dot{P}} + 24$ aq. und NaFl ebenfalls in Oktaëdern dargestellt.

B. *Natronbestimmung.* Das Filtrat vom phosphorsauren Silberoxyd wurde mit Chlorwasserstoffsäure zur Abscheidung des Silberüberschusses versetzt, die Flüssigkeit unter Zusatz von jener abgedampft und der Rückstand mit Chlorammonium erhitzt. Das Chlornatrium war frei von Kali. Ihm entsprechen:

27,11	p.C.	Natron.
28,21	„	„
29,05	„	„
28,12	„	im Mittel.

C. *Wasserbestimmung.* Eine Probe, anhaltend auf 110° erhitzt, verlor 48,71 p.C.; als sie bis 150° erhitzt wurde, fand kein weiterer Verlust statt, beim Glühen aber entwichen noch 2,46 p.C. Wasser, so dass der gesammte Wassergehalt 51,17 p.C. beträgt.

Hiernach enthält das Salz:

Natron	28,12	7,45	3,2
Phosphorsäure	20,46	11,49	5
Wasser	51,17	45,48	19,8
	99,65		

Die Formel $\dot{N}a_3\ddot{\ddot{P}} + 20$ aq. verlangt:

3 At. Natron	=	93	= 27,04
1 At. Phosphorsäure	=	71	= 20,64
20 At. Wasser	=	180	= 52,32
		344	100

1 At. Wasser = 2,61 p.C. ist nach dem zuvor Erwähnten fester gebunden als die übrigen 19 Atome.

Das bisher bekannte Drittel-Phosphat des Natrons enthält bekanntlich 24 At. Wasser. Es krystallisirt in sechsseitigen Prismen mit gerader Endfläche; ob es aber symmetrische, wie Graham sagt, oder reguläre sind, ist noch nicht entschieden, denn die Beschaffenheit der vertical gestreiften Flächen verhindert genaue Messungen; ich habe für die Kantenwinkel 119° 55′ — 121° 30′, oft nahe 120° erhalten, und eine optische Prüfung muss entscheiden, ob die Prismen zweigliedrig oder sechsgliedrig sind. Nach Graham schmilzt das Salz beim Glühen nicht, nach meinen Versuchen sintert es stark zusammen. Nach Gerhardt hält es bei 100° gleichfalls 1 At. Wasser zurück, d. h. 2,37 p.C.; da aber Gerhardt 5,2 p.C. angiebt, so würde

diess, wenn die Zahl richtig ist, eher 2 At. (4,74 p.C.) entsprechen. Dieses Wasser soll vollständig beim Glühen entweichen, während Graham angiebt, dass im geglühten Salze noch 1 p.C. Wasser enthalten sein kann, dessen Entfernung ein Zerreiben und wiederholtes Glühen erfordert.

Die Zusammensetzung ist:

			Graham.
3 At. Natron	= 93	= 26,48	24,50—24,81
1 „ Phosphorsäure	= 71	= 18,68	18,60
24 „ Wasser	= 216	= 56,84	56,03*)
	380	100	

Das haben beide Hydrate mit einander gemein, dass sie beim Umkrystallisiren an der Luft durch den Einfluss der Kohlensäure zum Theil zersetzt werden, wobei *halbphosphorsaures Natron* anschiesst, die Mutterlauge aber kohlensaures Natron enthält. Das erstere zeichnet sich durch die Leichtigkeit, mit welcher es verwittert, und die ihm eigene Krystallform aus. Das aus dem oktaëdrischen Drittel-Phosphat erhaltene hatte alle Eigenschaften des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons, und gab bei der Analyse:

Natron	17,47	— 17,24	
Phosphorsäure	19,65	— 20,34	— 20,48
Wasser	61,20	— 61,22	— 62,47

während die Formel $\dot{N}a_2\ddot{\ddot{P}} + 25$ aq.

2 At. Natron	= 62	= 17,32
1 At. Phosphorsäure	= 71	= 19,83
25 At. Wasser	= 225	= 61,85
	358	100

erfordert.

In den bei den Analysen dieser Phosphate erhaltenen Silberniederschlägen wurde der Silbergehalt mehrfach bestimmt. Der gelbe Niederschlag aus dem Drittel-Phosphat (a) und der aus dem Halb-Phosphat (b) gaben:

	a.	b.	$\dot{A}g_3\ddot{\ddot{P}}$.
Silberoxyd	82,60	82,75	348 = 83,06
Phosphorsäure	17,35		71 = 16,94
	99,95		419 100

*) Nach eigenen Versuchen beträgt der Glühverlust 55,4 p.C., so dass 1,4 p.C. Wasser zurückgehalten werden.

Das Pyrophosphat aus dem geglühten Halb-Phosphat gab:

		$\dot{A}g_3\ddot{P}$.	
Silberoxyd	76,76	232	= 76,57
Phosphorsäure	23,40	71	= 23,43
	100,00	303	100

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass das krystallisirte Drittel-Phosphat und das aus ihm erhaltene Halb-Phosphat Spuren von Vanadin enthielten. Diesem Umstande schreibe ich es zu, dass das letztere nach dem Glühen einen gelblichen Silberniederschlag giebt, und auch die geglühte pyrophosphorsaure Magnesia öfter gelblich erscheint.

XXIX.

Ueber cubische und hemiedrische Alaunkrystalle.

Von

Carl Ritter von Hauer.

Die Alaunsubstanz krystallisirt, wie bekannt in halben Gestalten des regulären Systemes. Auf einem eigenthümlichen Umwege gelingt es indessen ein solches krystallisches Kunstproduct, begabt mit allen Eigenschaften eines natürlichen Krystalles, zu erhalten.

Durch künstliches Eingreifen in den Krystallisationsprocess auf mechanischem Wege lassen sich wohl, wie ich durch zahlreiche Versuche nachgewiesen habe *) viele Combinationsflächen, welche am Alaun unter unbekannten Umständen zuweilen auch von selbst auftreten, beliebig an jedem Individuum zur Entwicklung und selbst zum Vorherr-

*) Sitzungsberichte der Wiener Academie der Wissenschaften, Krystallogenetische Beobachtungen I. II. III.

schen bringen, allein an keinem der so erhaltenen Krystalle können die Oktäderflächen ganz, oder selbst nur partiell zum Verschwinden gebracht werden. An einem aus dem Oktäder geschnittenen Tetraëder entwickelt sich unmittelbar mit dem ersten Beginne einer fortgesetzten Krystallisation das zweite Tetraëder, und zwar in gleicher Weise ob sie in einer analogen oder in der Lösung einer damit isomorphen Substanz stattfindet. Und die Ausdehnung der Flächen des Gegentetraëders nimmt mit auffallend gesteigerter Schnelligkeit, gegenüber der Vergrösserung des Krystalles an anderen Punkten zu. Die ganze Krystallisationsthätigkeit an einem so geformten Individuum concentrirt sich fast allein darin, die für ein regelmässiges Oktäder fehllende Masse zu ersetzen, so dass gewissermassen nur ein localisirtes Wachsen des Krystalles stattfindet. Es geht daraus hervor, dass es nicht nur für die Krystallmoleküle der Alaunsubstanz eine Unmöglichkeit ist nach der Orientirung des reinen Tetraëders sich zu gruppiren, weil eine solche Gruppirung unter den dafür gegebenen günstigsten Umständen nicht Platz greift, sondern dass selbst das Vorherrschen des einen Tetraëders ein für sie erzwungener Formzustand ist, der sofort verändert wird, wenn man dem weiteren Wachsthume des Krystalles hinlängliche Zeit gönnt und ihn unter Umständen sich fortbilden lässt, wo seiner räumlichen Ausdehnung nach keiner Seite hin ein Hinderniss entgegensteht.

Während nun überhaupt alle auf mechanischem Wege hervorgebrachten Combinationsflächen beim fortgesetzten Wachsen des Alauns, wenn sie auch in wirkliche Krystallflächen übergehen (spiegelnd werden) *immer wieder verschwinden*, so giebt es dagegen chemische Mittel, welche in der Weise den krystallischen Aufbau dieser Substanz beeinflussen, dass eine vom reinen Oktaëder *bleibend verschiedene* Form entsteht. Es ist nämlich längst die Beobachtung gemacht worden, dass nach dem Hinzufügen von kohlensauren Alkalien oder Thonerdehydrat zu einer Alaunlösung, diese dann Würfel beim Krystallisiren absetzt. Diese Agentien wirken indessen nicht jederzeit in der angedeuteten Richtung. Mir selbst ist es bei manigfach abgeänderten Versuchen niemals gelungen, auf solchem Wege cubische Alaun-

krysalle zu erhalten und das gleiche erwähnt auch Otto in seinem grossen Lehrbuche der Chemie*).

Eine Substanz giebt es dagegen deren Vorhandensein in einer Alaunlösung (Thonerdealaun) stets die Bildung cubischer Krystalle veranlasst und diese ist kaustisches Ammoniak.

Wird eine Auflösung von Alaun mit Aetzammoniak versetzt so entsteht nach dem Hinzufügen von jedem Tropfen dieser Flüssigkeit eine Ausscheidung von Thonerdehydrat. Allein nach einiger Zeit, und schneller beim Umschütteln verschwindet der Niederschlag wieder und man kann in dieser Weise der Alaunlüsung ein beträchtliches Quantum Ammoniak zusetzen ohne dass sie dadurch an Klarheit verliert. Eine so präparirte Lösung liefert beim freiwilligen Verdunsten zu jeder Zeit cubische Krystalle, an welchen auch nicht die geringste Andeutung der Oktäderflächen zu beobachten ist. Wird die Flüssigkeit erhitzt, so trübt sie sich, eine der zugefügten Quantität Ammoniak entsprechende Menge Thonerde scheidet sich aus, und die Lösung liefert dann wieder oktaëdrische Krystalle. Bei sehr langem Stehen (selbst in verschlossenen Gefässen, wo keine Verdunstung statt finden kann) scheidet die Lösung auch von selbst Thonerdehydrat aus, aber es dauert Monate lang bis sie die Fähigkeit verliert, cubische Krystalle absetzen zu können oder hineingelegte oktaëdrische Krystalle in cubische zu verwandeln. Es treten successive verschiedene Stadien ein in welchen die Combination mit dem Würfel noch an den abgesetzten Krystallen verherrscht, dann mehr zurücktritt und endlich vollends verschwindet. Wenn es sich daher darum handelt, cubische Krystalle längere Zeit fortwachsen zu lassen, so ist es nöthig, um ihre Form unverändert zu erhalten, sie von Zeit zu Zeit wieder in frisch dargestellte Lösungen von cubischem Alaun einzulegen.

An solchen Würfeln von Alaun lassen sich nun durch Schneiden oder Feilen und nachheriges fortgesetztes Wachsen in ganz ähnlicher Weise Formveränderungen hervorbringen wie sie unter gleichen Umständen am oktaëdrischen

*) 3. Auflage 2. Bd. Seite 578.

Alaun erzielt werden, doch aber mit der Modification, dass so wie dort der Grundtypus des Oktaëders, hier jener des Würfels nicht zum Verschwinden gebracht werden kann. Schleift man z. B. dem Würfel die Oktaëderflächen an, so gehen sie, wenn der so präparirte Krystall in eine gesättigte Lösung von basisch gemachtem Alaun gebracht wird, in wirkliche Krystallflächen über, aber die Krystallisation schreitet unausgesetzt im Sinne der Würfelbildung fort, und das Endresultat aller derartigen Krystallisation ist, dass gleich wie in der Lösung des oktaëdrischen Alauns schliesslich stets Oktaëder, in jener des cubischen nach einer gewissen Zeit immer wieder Würfel ohne jedwede Combination sich entwickeln. Da nun jede vom reinen Oktaëder differirende Form, vermöge der Tendenz des Krystalles immer wieder in diese fundamentale Gestalt überzugehen, nur als das Resultat einer stattgefundenen Störung während der Gruppirung der Krystallmoleküle erscheint, so berechtigt das ähnliche Verhalten von Krystallen in basischen Alaunlösungen, auch hier Abweichungen der Form vom Würfel, nur als den Effect von Störungen im Krystallisationsprocesse anzusehen. In der That lassen sich auch Combinationen mit dem Würfel an cubischen Alaunkrystallen nur durch eine Unterbrechung des Krystallisationsprocesses im geeigneten Momente fixiren.

Aus diesen Resultaten liess sich mit einiger Wahrscheinlichkeit schliessen dass es mit Hilfe jener merkwürdigen Einwirkung, welche die Gegenwart von Ammoniak auf die krystallinische Bildung des Alauns ausübt, dennoch gelingen müsse, eine Hemiedrie an demselben hervorzubringen, denn an einem aus dem Oktaëder oder Würfel geschnittenen Tetraëder konnte sich offenbar in der basisch gemachten Lösung das Gegentetraëder nicht entwickeln. Und diese Voraussetzung bestätigte sich in der That, aber es entstehen hiebei, wie sich schon als eine nothwendige Consequenz aus dem früher angeführten ergiebt, nur Tetraëder in Combination mit dem Würfel. In der Zwischenzeit bis sich an dem geschnittenen Krystall so viel Masse anlagern kann, als für die vollständige Regenerirung des Würfels erforderlich ist, werden nämlich die angeschliffenen Tetraëderflächen spiegelnd,

und der dem weiteren Wachsthum entzogene Krystall zeigt nun die künstlich hervorgerufene Hemiedrie. Vollständig und schön gelingt indessen der Versuch nur an kleinen Individuen.

In krystallogenetischer Beziehung dürfte das Ergebniss dieser Beobachtungen noch in einer anderen Richtung von einigem Interesse sein, und zwar in so ferne als hier auf mechanischem Wege Krystallflächen hervorgerufen werden, die von selbst gar nicht auftreten. Ich habe nämlich unter Hunderten würfelförmiger Alaunkrystalle, wenn sie in einer hinlänglich mit Ammoniak versetzten Lösung entstanden, niemals das Auftreten der Tetraëderflächen beobachtet.

Eine Eigenthümlichkeit cubischer Alaunlösungen ist, dass Krystalle in derselben nur ausserordentlich langsam wachsen. Ein oktaëdrischer Krystall nimmt in der ihm entsprechenden Lösung während der gleichen Zeit unverhältnissmässig rascher an Volumen zu. Es rührt zum Theil daher, dass die mit Ammoniak versetzte Lösung langsamer verdunstet. Um daher grössere würfelförmige Krystalle zu erhalten, ist es nöthig oktaëdrische Krystalle in die basische Lösung zu legen. Solche verhalten sich dann wie verletzte Krystalle darin, eine präcipitirte Krystallisation findet statt und sie verwandeln sich ziemlich rasch in Würfel. Noch leichter gelingt diess wenn man aus solchen Würfel schneidet und sie darin fortwachsen lässt. Auf diesem Wege erhält man durchsichtige Würfel während der schon vom Beginn cubisch gebildete Alaun stets undurchsichtig ist, was aber entschieden von mechanisch eingeschlossener Thonerde herrührt, da bei längerem Stehen die mit Ammoniak basisch gemachten Lösungen Thonerdehydrat ausscheiden.

XXX.

Ueber die Abscheidung des Mangans bei analytischen Arbeiten.

Von

Dr. C. Rube in Freiberg.

Die Erfahrung hat mir gelehrt, dass bei analytischen Arbeiten Anfänger namentlich dann mit grossen Schwierigkeiten zu kämpfen haben, wenn der zu untersuchende Körper Manganverbindungen enthält. Ist das Mangan in nur geringer Menge vorhanden, so wird bekanntlich durch Ammoniak alles Mangan mit Eisenoxyd und Thonerde zusammen ausgefällt, und bietet die Trennung genannter Körper keine weitere Schwierigkeiten, da durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Auslaugen die Thonerde entfernt, und darauf durch essigsaures Natron Eisen von Mangan mit Leichtigkeit quantitativ getrennt werden kann. Schwierigkeiten stellen sich aber dann ein, wenn die Menge des abzuscheidenden Mangans einigermassen erheblich ist. Es tritt alsdann der Fall ein, dass nicht allein der Niederschlag, durch Ammoniak entstanden, Mangan enthält, sondern es wird die Arbeit namentlich dadurch umständlich, dass die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft, und der Rückstand zur Verjagung der Ammoniaksalze geglüht werden muss, um in dem Rückstand, nachdem man ihn in Lösung gebracht, diese neutralisirt, endlich durch Einleiten von Chlor, das Mangan ausfällen und bestimmen zu können. So genau diese Bestimmungsart auch ist, hat die Erfahrung mir doch gezeigt, dass es Anfängern sehr häufig nicht gelingen will, das Mangan durch Chlor vollständig abzuscheiden, auch wenn die Lösung während des Durchleitens von Chlor erwärmt, und darauf mit Ammoniak versetzt und gekocht wird. Es tritt dann der Uebelstand ein, dass Mangan mit dem Kalke, ja mit der Magnesia noch zugleich ausgeschieden wird.

Sehr leicht auszuführen und etwas weniger umständ-

lich scheint mir folgende Abscheidung des Mangans zu zu sein, unter der Voraussetzung, dass das Mangan in grösserer Menge vorhanden ist.

Die salzsaure Lösung, welche resultirt, nachdem man die Kieselsäure von dem zu untersuchenden Körper abgeschieden hat, wird etwas eingedampft, wenn sehr viel freie Säure vorhanden, mit kohlensaurem Natron etwas neutralisirt, und die noch saure Lösung in eine Porcellanschale gebracht und zum Kochen erhitzt. Zu dieser kochenden Lösung setzt man frisch bereitetes und auf nassem Wege dargestelltes Quecksilberoxyd, welches man in einer Flasche in Wasser suspendirt, vorräthig hält. Man unterhält das Kochen der Flüssigkeit ein bis ein und eine halbe Stunde, je nach der Menge des Mangans. Während dieser Zeit wird das Manganoxydul zu Mangansuperoxyd oxydirt, und mit dem Mangansuperoxyd, welches ausfällt, fällt zugleich alles Eisenoxyd und alle Thonerde aus, während Kalk und Magnesia in Lösung bleiben.

Man setzt so viel Quecksilberoxyd zu, bis selbst nach längerem Kochen der entstandene mehr oder weniger dunkel gefärbte Niederschlag, noch immer die Farbe des Quecksilberoxyds erkennen lässt.

Durch einige Uebung gelangt man leicht dahin, dem Niederschlag anzusehen, ob genug Quecksilberoxyd zugesetzt ist. Der Niederschlag kocht ohne zu stossen, lässt sich leicht filtriren und auswaschen.

Zweckmässig ist es, den Niederschlag auf einem gewogenen Filter zu filtriren. Fast immer läuft das Filtrat trüb von dem Filter ab, es scheint diese Trübung von einem gebildeten basischen Quecksilbersalze herzurühren. Die Trübung verschwindet augenblicklich, so bald man die Lösung mit Salzsäure sauer macht. In diese saure Lösung leitet man nun Schwefelwasserstoff, wodurch Schwefelquecksilber ausgefällt wird. Nach dem Filtriren bestimmt man in der Lösung Kalk und Magnesia nach bekannter Art.

Der Niederschlag, welcher durch Kochen mit Quecksilberoxyd entstanden, wird auf einem gewogenen Filter filtrirt und nach dem Trocknen bei 100° wird ein Theil des Niederschlags vom Filter genommen, in Salzsäure gelöst und

das Quecksilberoxyd durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach dem Filtriren und Oxydiren, bestimmt man Eisenoxyd Manganoxydul und Thonerde, durch Ausfällen mit kohlensaurem Natron, und trennt schliesslich diese drei Körper durch Zusammenschmelzen mit Soda etc. nach bekannter Weise. Natürlich kann man das erhaltene Schwefelquecksilber immer wieder zu Quecksilberoxyd verarbeiten.

Als Beleg für das Mitgetheilte, führe ich eine von mir nach obiger Weise gemachte Analyse eines Braunspathes von Freiberg an. Derselbe bestand aus

16,00	$\dot{C}\,Fe$
68,61	$\dot{C}\,Mn$
3,36	$\dot{C}\,Mg$
11,22	$\dot{C}\,Ca$
0,45	SiO_3 und unlöslicher Rückstand
99,64	

XXXI.

Notizen.

1) Einige Derivate des Chlor- und des Bromacetyls.

Von H. Gal.

(Compt. rend. t. 58, p. 1008.)

Einfach-gechlortes Chloracetyl, $C_4H_2ClO_2,Cl$. Diese Verbindung ist schon von Würtz bei Einwirkung von Chlor auf Chloracetyl erhalten worden. Ich gedachte sie durch Behandlung von Monochloressigsäure mit Phosphorsuperchlorid drstellen zu können. Bekanntlich hat Cahours durch Einwirkung des letzteren auf krystallisirbare Essigsäure $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ das Chloracetyl erhalten und es war daher natürlich anzunehmen, dass durch Behandlung der einfach gechlorten Essigsäure $\left.\begin{matrix}C_4H_2ClO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ mit Phosphorsuperchlorid das einfach

gechlorte Chloracetyl entstehen werde. Das ist auch in der That der Fall, aber es bildet sich gleichzeitig Phosphoroxychlorür welches, da es denselben Siedepunkt hat, nicht von ersterer Verbindung getrennt werden kann. Dagegen gelingt die Darstellung des einfach-gechlorten Chloracetyl bei Anwendung von Phosphorchlorür, in welchem Falle sich neben demselben Chlorwasserstoffsäure und phosphorige Säure bildet, nach folgender Gleichung:

$$3.C_4H_3ClO_4 + 2.PCl_3 = 3.C_4H_2ClO_2, Cl + 3.HCl + PO_3.$$

Die Scheidung dieser Substanzen gelingt leicht durch Destillation und man erhält eine bei 110° siedende farblose Flüssigkeit, welche an der Luft raucht und einen sehr reizenden Dampf verbreitet. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,911 Substanz gaben 0,147 HO und 0,716 CO_2.
0,225 Substanz gaben 0,564 AgCl.

	Berechnet.	Gefunden.
C	21,4	21,2
H	1,7	1,8
Cl	62,4	62,8

Das einfach gechlorte Chloracetyl ist identisch mit dem Chlorglykolyl und giebt bei Behandlung mit kochender Kalilösung in der That Glykolsäure. Wirft man es in Wasser, so findet lebhafte Einwirkung und Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Monochloressigsäure statt. Das beste Mittel, diese Säure zu erhalten, besteht darin, einfach gechlortes Chloracetyl an der Luft stehen zu lassen; nach wenigen Tagen wird die Flüssigkeit zu einer aus Monochloressigsäure bestehenden krystallinischen Masse.

Auch Alkohol wird lebhaft von dem einfach gechlorten Chloracetyl angegriffen; sättigt man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, so erhält man Chlornatrium und eine bei 145° siedende Flüssigkeit, welche Monochloressigsäureäther ist.

Einfach-gebromtes Chloracetyl, $C_4H_2BrO_2, Cl$. Erhitzt man 1 Aeq. reines Chloracetyl mit 2 Aeq. Brom in verschlossener Röhre auf 100°, so zeigt sich beim Abbrechen der Spitze der Röhre eine Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und in der Röhre bleibt eine bei 149° siedende Flüssigkeit

welche das von mir schon beschriebene einfach-gebromte Bromacetyl ist (s. dies. Journ. **88**, 438.)

Zur Darstellung der gebromten Derivate des Chloracetyls musste also ein anderer Weg eingeschlagen werden. Man benutzte das Verhalten des Phosphorchlorür zu Monobromessigsäure, das dem zur Monochloressigsäure ähnlich sein musste, was auch in der That der Fall ist. Wenn man 3 Aeq. Monobromessigsäure mit 2 Aeq. Phosphorchlorür in einer Retorte destillirt, so erhält man eine zwischen 133 bis 135° siedende Flüssigkeit. Diese ist das einfach-gebromte Chloracetyl wie die Analyse bestätigte.

0,519 Substanz gaben 0,106 HO und 0,284 CO_2.

0,190 Substanz gaben 0,397 AgCl + AgBr.

	Gefunden.	Berechnet.
C	15,2	14,9
H	1,3	1,2
Cl + Br	73,3	72,7

Diese Verbindung raucht an der Luft unter Verbreitung dicker Dämpfe; sie ist farblos, färbt sich aber mit der Zeit röthlich. In feuchter Luft entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und es entstehen schöne Krystalle von Monobromessigsäure. Mit Alkohol giebt sie unter lebhafter Einwirkung Chlorwasserstoffsäure und Monobromessigsäureäther, eine stark reizend riechende, bei 159° siedende Flüssigkeit.

Einfach-gechlortes Bromacetyl, $C_4H_2ClO_2,Br$. Diese Verbindung ist isomer mit der vorigen und ihr ausserordentlich ähnlich, ihr Kochpunkt und ihre physikalischen Eigenschaften sind dieselben, dagegen sind die chemischen Eigenschaften beider Verbindungen wesentlich verschieden. So giebt die eine an feuchter Luft Bromwasserstoffsäure und Monochloressigsäure, die andere Chlorwasserstoffsäure und Monobromessigsäure. Beide werden sehr lebhaft von Alkohol angegriffen, das gechlorte Bromacetyl giebt dabei Bromwasserstoffsäure und Monochloressigsäureäther, das gebromte Chloracetyl dagegen Chlorwasserstoffsäure und Monobromessigsäureäther.

Die Darstellung des gechlorten Bromacetyl geschah auf die schon beschriebene Weise, nur wurde das Phosphor-

bromür nicht fertig gebildet angewendet, sondern statt dessen 3 Aeq. Monochloressigsäure mit 2 Aeq. rothem Phosphor in einer Retorte gemischt und durch einen ausgezogenen Trichter 6 Aeq. Brom zugegossen. Die Reaction ist sehr lebhaft und durch Destillation erhält man eine farblose Elüssigkeit die das einfach-gechlorte Bromacetyl ist, wie die Analysen zeigten.

0,841 Substanz gaben 0,465 CO_2 und 0,113 HO.
0,325 Substanz gaben 0,682 AgCl + AgBr.

	Berechnet.	Gefunden.
C	15,0	15,2
H	1,4	1,3
Cl + Br	73,0	73,3

2) Ueber die Cyanwasserstoffsäure.

Von Bussy und Buignet.

(Compt. rend. t. LVIII, p. 788 u. 841.)

Wenn man die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure nach Gay-Lussac's Verfahren darstellt, indem man 1 Aeq. Cyanquecksilber mit 1 Aeq. Salzsäure destillirt, die Dämpfe über Chlorcalcium leitet und in einer kalt gehaltenen Vorlage auffängt, so erhält man nur $\frac{2}{3}$ von der berechneten Menge der Säure. Der Rest geht erst in hoher Temperatur über, dabei destillirt aber gleichzeitig so viel Wasser, dass das Chlorcalcium zerfliesst und man demnach keine wasserfreie Säure erhalten kann.

Die Verf. haben gefunden, dass der im Destillat fehlende Theil durch das entstandene Quecksilberchlorid zurückgehalten wird, und dass man durch Zusatz von Chlorammonium, behufs der Bildung von Quecksilberchlorid-Chlorammonium, welches keine solche Anziehung zur Blausäure zeigt, 95 p.C. von der berechneten Ausbeute an wasserfreier Cyanwasserstoffsäure erhält, bei einer so niedrigen Temperatur, dass nur sehr wenig Wasser mit übergeht.

Beim Mischen von Cyanwasserstoffsäure mit Wasser tritt Temperaturerniedrigung ein, wie folgende Versuchsreihe

zeigt, bei welcher das Gewicht des Gemisches immer 12 Grm. betrug.

Cyanwasserstoffsäure.	Wasser.	Ursprüngliche Temp. d. zwei Flüssigkeiten.	Geringste Temp. der Mischung.	Temperaturerniedrigung.
1 Aeq.	1 Aeq.	14°	5,50°	8,50°
1 „	1½ „	14°	5,00°	9,00°
1 „	2 „	14°	4,75°	9,25°
1 „	2½ „	14°	4,75°	9,25°
1 „	3 „	14°	4,25°	9,75°
1 „	3½ „	14°	5,75°	8,35°
1 „	4 „	14°	6,25°	7,75°

Die stärkste Temperaturerniedrigung findet also statt beim Mischen von 3 Aeq. Wasser mit 1 Aeq. Säure, d. h. beim Mischen gleicher Gewichte beider Flüssigkeiten (CyH = 27; 3.HO = 27).

Dieses Sinken der Temperatur in Folge der Mischung beider Körper könnte man glauben rühre von einer dabei stattfindenden Volumvergrösserung her. Der Versuch zeigt jedoch, dass beim Mischen von wasserfreier Blausäure mit Wasser eine ziemlich beträchtliche Zusammenziehung stattfindet, wie folgende Zahlen beweisen:

Wasserfreie Säure.	Wasser.	Zusammenziehung in Vol.-Proc.
1 Aeq.	1 Aeq.	3,28
1 „	1½ „	5,41
1 „	2 „	6,03
1 „	2½ „	6,11
1 „	3 „	6,23
1 „	3½ „	5,35
1 „	4 „	4,68

Die wasserfreie Blausäure sowie ihre Lösung in Wasser wirkt nicht auf das polarisirte Licht.

Wasserfreie Blausäure wirkt auf Quecksilberchlorid nicht ein, die Blausäure siedet bei demselben Grad als wenn das Chlorid nicht vorhanden ist. Bringt man aber wasserhaltige Blausäure damit zusammen, so findet Einwirkung statt. Bei Anwendung von 3 Grm. wasserfreier Blausäure, 12 Grm. Wasser und 15 Grm. Quecksilberchlorid löst sich letzteres sofort und zwar unter einer bis 15° betragenden Temperaturerhöhung und während wässrige Blausäure von dieser

Stärke bei 40° zu sieden beginnt, kocht sie bei Gegenwart des Chlorids erst bei 55°. Dennoch scheint keine Verbindung in bestimmten Verhältnissen zwischen beiden Körpern zu entstehen, wie man namentlich nach dieser Temperaturerhöhung vermuthen könnte; denn wenn man jene Lösung über Aetzkalk im Vacuo bei einer 8° nicht übersteigenden Wärme verdunsten lässt, so bleibt reines Quecksilberchlorid zurück, und bei vorsichtiger Destillation dieser Lösung bis zur Trockne erhält man die ganze Menge der Blausäure im Destillat wieder.

Uebergiesst man Quecksilberchlorür mit wasserhaltiger Bläusäure, so wird dasselbe augenblicklich grau und ist nun in ein Gemisch von Chlorid mit metallischem Quecksilber umgewandelt, jedenfalls in Folge der Verwandtschaft, welche die Blausäure zum Chlorid zeigt. Wasserfreie Säure verändert das Chlorür nicht.

Die Verf. haben ferner die Einwirkung untersucht, welche verschiedene Salze auf die Spannkraft des Dampfes einer wasserhaltigen Säure ausüben. Sie wendeten dazu eine Säure an, die aus 1 Vol. wasserfreier Blausäure und 4 Vol. Wasser bestand, und versetzten sie mit einem geringen Ueberschuss der verschiedensten Salze. Dabei zeigte sich, dass durch die meisten in Folge der Bindung des Wassers die Spannkraft der Dämpfe grösser wird, während andere, darunter hauptsächlich das Quecksilberchlorid, in Folge seiner Verwandtschaft zur wasserfreien Säure die Spannkraft des Dampfes bedeutend vermindern. Einzelne Salze wie z. B. wasserfreies Chlorcalcium, Chlornatrium, Chlorammonium und krystallisirtes schwefelsaures Manganoxydul bewirken sogar eine Scheidung jener wässrigen Blausäure in eine Salzlösung und eine darauf schwimmende aus Blausäure und Wasser bestehende Schicht, deren Concentration je nach der Natur und der Menge des angewendeten Salzes wechselt. Die Menge der auf solche Art ausgeschiedenen Säure steht aber durchaus nicht im Verhältniss zur Verwandtschaft des zugesetzten Salzes zum Wasser. Auch weisser krystallisirter Zucker bewirkt eine solche Trennung in zwei Schichten.

3) Ueber das Digitalin.

L. Grandeau (Compt. rend. t. **58**, p. 1048) hat durch quantitative Versuche nachgewiesen, dass sich das Digitalin sowohl aus reiner als auch aus einer mit anderen Alkaloiden und mit thierischen Substanzen gemischten Lösung sehr gut durch Dialyse abscheiden lässt, selbst aus Lösungen, welche in 100 C.C. nur 0,01 Grm. Digitalin enthalten. Nach 24 Stunden unterbricht man die Dialyse und dampft die Flüssigkeit in einer gewogenen Platinschale ein. Bei dieser Gelegenheit suchte er nach einer charakteristischeren Reaction des Digitalins, das man bis jetzt von den anderen Pflanzengiften nur durch die grüne Färbung unterscheidet, welche dasselbe mit concentrirter Salzsäure annimmt, eine Reaction, welche nicht entscheidend ist, da sie auch andere Pflanzenstoffe zeigen.

Der Verf. glaubt in der aufeinanderfolgenden Anwendung von Schwefelsäure und Bromdämpfen ein Mittel gefunden zu haben, die geringsten Spuren Digitalin nachzuweisen. Reines Digitalin färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure braun (*Terra de Siena*), wird nach einiger Zeit weinroth und auf Zusatz von Wasser augenblicklich schmutziggrün. Beim Abdampfen einer verdünnten Digatilinlösung tritt mit Schwefelsäure eine je nach der Menge des Digitalins mehr oder weniger dunkle braunrothe Färbung ein, bei sehr geringen Mengen des Alkaloids (z. B. 0,0005 Grm.) eine Rosafärbung ähnlich den Blüthen des Fingerhutes.

Setzt man mit Schwefelsäure befeuchtetes Digitalin Bromdämpfen aus, so färbt es sich je nach der vorhandenen Menge vom dunkelsten Violet bis zum Malvenviolet. Die Färbung ist noch bei 0,0005 Grm. Digitalin und selbst bei noch geringeren Mengen sichtbar.

Morphin, Narcotin, Codeïn, Narceïn, Strychnin, Brucin, Atropin, Solanin, Salicin, Santorin, Veratrin, Phloridzin, Daturin, Amygdalin, Asparagin, Cantharidin und Caffeïn, welche der Verf. ebenso behandelte, zeigten diese Färbung nicht.

Nach J. Lefort (Compt. rend. t. **58**, p. 24) kommen *im Handel* zwei Arten von Digitalin vor, das eine lösliche

kommt aus Deutschland (Merck), das andere unlösliche wird in Frankreich nach dem Verfahren von Homolle und Quevenne dargestellt.

Das lösliche Digitalin färbt sich weniger und langsamer grün mit Salzsäure als das unlösliche. Chlorwasserstoffgas färbt das unlösliche dunkelgrün, das lösliche dunkelbraun und dabei entwickelt das unlösliche einen Geruch, der ganz an den der Blätter von *Digitalis* erinnert, während dieser Geruch bei dem löslichen viel weniger charakteristisch auftritt. Unter dem Mikroskop zeigt sich das lösliche als aus bestimmten Krystallen bestehend, während das unlösliche als ein undurchsichtiges Gemenge von mindestens zwei Substanzen erscheint. Die Substanz, welche mit Salzsäure die Grünfärbung hervorbringt, scheint dem löslichen sowohl als dem unlöslichen Digitalin nicht anzugehören, sie ist ohne Zweifel flüchtig und ertheilt dem Digitalin seinen eigenthümlichen Geruch. Beide Arten des Digitalins gehen durch die Membran und können durch Dialyse von anderen Stoffen geschieden werden. Die Bitterkeit des löslichen und unlöslichen Digitalins, die Grünfärbung, welche beide durch Chlorwasserstoffsäure annehmen, und der charakteristische Geruch nach Digitalis, den sie mit Chlorwasserstoffgas entwickeln, sind genügende Eigenschaften, das Alkaloid zu erkennen, wenn es in nicht zu kleinen Mengen vorhanden ist.

---

4) Anwendung von Oel zu hydraulischen Cementen.

Schon früher ist von Kuhlmann der Vorschlag gemacht worden, dem Verderben des Cements im Seewasser dadurch vorzubeugen, dass man das Gemäuer mit einer Firnissschicht überzieht, und auch Robinet machte die Beobachtung, dass die mit einer dünnen Schicht von Leinölfirniss überstrichenen öffentlichen Monumente sich sehr gut conservirten. Es war demnach wahrscheinlich, dass durch Zumischen von Oel zum Cement dieses sehr widerstandsfähig gegen die Einwirkungen des Seewassers gemacht werden könne. De Saint-Cricq-Casaux (Compt. rend. t. **57**, pag. 706) theilt nun aus dem Franklin-

Journal vom Mai 1828 folgende interessante Beobachtung mit, welche die oben ausgesprochene Vermuthung vollständig bestätigt.

Beim Ausbessern eines spanischen Schiffes in Charlestown fand sich im unteren Theil des Schiffes eine so fest am Holze haftende Cementschicht, dass man sie mit der Axt losschlagen musste. Der Capitän gab zur Bereitung des neuen Cements an, man solle sehr guten Kalk mit möglichst wenig Wasser löschen und das erkaltete und sehr fein gesiebte Pulver mit so viel Fischthran mischen, dass es die Consistenz des Glaserkitts annimmt. Schon am anderen Tag war der Cement im Wasser ziemlich hart geworden.

Beim Bau des Leuchtthurms zu Holyhead (England) waren alle Mittel angewendet worden das Gemäuer vor dem zerstörenden Einfluss des Seewassers zu schützen; Cemente sowohl als ein Bedecken der Mauer mit Kupferstreifen nützten nichts. Endlich als man bemerkte, dass in die Erde gesetztes Holzwerk da nicht gefault war, wo es mit einem Anstriche von Oel, gemischt mit feinem Sand und Mennige, überzogen war, versah man auch das Gemäuer mit zwei Schichten eines solchen Anstrichs und seitdem ist kein Tropfen Wasser durch das Gemäuer eingedrungen.

5) Bildung von Pentathionsäure bei Zersetzung des Wassers durch Schwefel.

E. Gripon (Compt. rend. t. **56**, p. 1137) hat schon 1852 die neuerdings von Corenwinder beschriebene Beobachtung gemacht, dass sich beim Durchleiten eines Gemisches von Wasser- und Schwefeldampf durch eine rothglühende Röhre sehr geringe Mengen Schwefelwasserstoff bilden. Neuerdings fand nun der Verf., dass, obwohl grosse Quantitäten Wasser- und Schwefeldampf in die Röhre eintreten, sich doch kaum eine Gasentwickelung am anderen Ende des Rohres zeigt, und dass diess seinen Grund in der Bildung von Penthathionsäure bei diesem Processe hat. Die Flüssigkeit gab mit kohlensaurem Baryt gesättigt in der Leere schöne Krystalle von pentathionsaurem Baryt. Die bei Zersetzung des Wassers durch Schwefel sich bildenden Gase, die schweflige Säure und der Schwefelwasserstoff reagiren selbst wieder auf einander und liefern, wie diess ja schon bekannt ist, Wasser, Schwefel und Pentathionsäure.

XXXII.

Beschreibung und Abbildung eines Apparates zur organischen Elementaranalyse.

Von

C. M. Warren.

(Mit der Abbildung [auf Taf. 1 am Schluss d. Heftes] vom Verf. aus Proceedings of the americ. acad. of arts and sciences March 8. 1864. p. 251 mitgetheilt.)

Der Verf. füllt die Verbrennungsröhre locker mit Asbest an und vertheilt dazwischen die zu verbrennende Substanz. Für die Länge der Asbestsäule hat er durch vergleichende Versuche zehn bis zwölf Zoll als das Zweckmässigste gefunden, indem man bei kürzeren Röhren den Gang der Analyse nicht so gut reguliren kann, wenn auch die Verbrennung selbst vollständig ist. Bisher wurde der Apparat nur für flüchtige Körper benutzt, für nichtflüchtige würde jedoch wohl eine kürzere Röhre auch genügen. Um die flüchtige Substanz in die Röhre einzuführen, erhitzt der Verf. ein mit einer Bunsen'schen Lampe verbundenes Stück Kupfer (*a*), bringt es in die Nähe des hinteren asbestfreien Theiles der Verbrennungsröhre, in welchem sich die Substanz befindet und bringt die letztere zum Verdampfen.

Zuerst wird nun der vordere Theil der Verbrennungsröhre, der Kupferoxyd enthält, erhitzt, alsdann die Destillation nach obiger Weise vorgenommen, wobei sich die Substanz vollständig in den Asbest hineinzieht, und dann der Eintritt des Sauerstoffs bewirkt, nachdem derselbe durch Schwefelsäure (in einem Liebig'schen Kugelapparat sich befindend) durch Natronkalk und Chlorcalcium getrocknet worden ist. Das Kupferoxyd, in gröberen Stücken zwei bis drei Zoll der Röhre ausfüllend, dient dazu, um sich der vollständigen Zersetzung der Substanz versichert halten zu können, ist aber bei Anwendung längerer Röhren selten nöthig. Im Anfange als der Verf. noch mit kürzeren Röhren operirte, war es öfters vorgekommen, dass, durch unvollständige

Verbrennung sich gasförmige explosive Gemische gebildet hatten, die nicht absorbirt wurden. Um diese Analysen zu retten, wurde das entweichende Gas in der Flasche *C* aufgefangen und nach beendigter Verbrennung nochmals durch die Röhre geleitet, indem es durch das Quecksilber in *D* aus *C* durch die enge Röhre *e* in die Chlorcalciumröhre *A* und von da wieder in die Verbrennungsröhre gedrückt wurde. Das jetzt aus dem Apparate entweichende reine Sauerstoffgas wird in einem Gasometer, der bei *c* statt der zum Auffangen des Gasgemisches erst angebrachten Vorrichtung angesetzt wird, aufgefangen. Doch ist, wie schon oben bemerkt, derselbe Zweck auch durch Anwendung einer längeren Schicht Kupferoxyds einfacher zu erreichen, wenn auch damit einige andere Unbequemlichkeiten verbunden sind.

Die Röhre ist nicht wie gewöhnlich hinten zu einer Spitze ausgezogen, sondern einfach schräg nach oben gebogen, sie wird durch einen durchbohrten Kork geschlossen, durch welchen die mit einer nadelfeinen Oeffnung versehene Röhre *f* eingeführt ist. Diese Zuspitzung der Röhre ist deshalb nöthig, um einer etwaigen Diffusion der entstehenden Gase durch den rasch eintretenden Sauerstoffstrom vorzubeugen. In den aufgebogenen Theil der Verbrennungsröhre wird das die zu verbrennende Substanz enthaltende Gläschen gebracht, darin zerbrochen und dann rasch der Kork mit der Zuleitungsröhre vorgelegt. Um aber ganz sicher zu gehen, wird auch diese ebenfalls mit Asbest gefüllte Röhre während des Verlaufs der Verbrennung erhitzt. Ehe aber diess geschehen kann, muss die Röhre vollkommen durch einen Strom trockner Luft aus dem zweiten Gasometer von Feuchtigkeit befreit und darauf die Luft durch Sauerstoffgas verdrängt werden. Nun werden die Absorptionsapparate vorgelegt, mit dem Gefäss *C* verbunden und auf ihre luftdichte Verbindung geprüft, indem die Röhre *B*, welche sich in dem sie tragenden Tubulus bewegen lässt, und deren weiterer Theil biegsam ist, gedreht wird. Das ausfliessende Quecksilber saugt dann die Luft nach sich, wenn der Apparat nicht luftdicht schliesst. Nachdem jetzt die bewegliche Röhre wieder nach oben gedreht und die

Substanz wie oben angegeben, in den hinteren Theil der Röhre gebracht worden, lässt man langsam Sauerstoff zutreten, wobei der Stand des Quecksilbers in der Röhre *B* immer so zu reguliren ist, dass derselbe in der letzteren um einen halben Zoll tiefer ist als in *C*. Die Verbrennung geht nun wie gewöhnlich vor sich. Schliesslich ersetzt der Verf. den Sauerstoff wieder durch Luft mittelst des zweiten Gasometers.

XXXIII.

Ueber die Darstellung des Valeryls durch Einwirkung von Natrium auf baldriansaures Aethyl.

Von

J. Alfred Wanklyn.

(Journ. of the chemical society. Novbr. 1864.)

Die schon vor länger als 20 Jahren von Löwig und Weidmann veröffentlichten Arbeiten über die Einwirkung von Kalium auf Essigäther, die übrigens wenig Beachtung gefunden zu haben scheinen, ergaben, dass das Kalium zwar sehr energisch auf den Essigäther einwirkt, eine Gasentbindung dabei aber nicht stattfindet, sondern sich nur Kaliumalkoholat und das Kalisalz einer merkwürdigen, der Essigsäure nahestehenden Säure bildet. Mit den von Frankland und Kolbe gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Alkoholradicale später gefundenen Resultaten stimmte diess nicht überein. So gut wie die Metalle aus Jodäthyl Aethyl abzuscheiden vermögen, konnten sie es wohl auch aus essigsaurem Aethyl und anderen Aethylsalzen isoliren; die Vermuthung lag wenigstens nahe.

Der Verf., welcher die Einwirkung des Natriums auf die Fettsäureäther einer Untersuchung unterziehen will, prüfte dazu zuerst die Richtigkeit obiger Angabe, dass das

Alkoholradical durch Metall nicht isolirt werden könne, und fand durch die mit essigsaurem und baldriansaurem Aethyl angestellten Versuche eine Bestätigung der von Löwig und Weidmann aufgefundenen Thatsachen. Er wog eine Natrium und Essigäther enthaltende zugeschmolzene Röhre, erhitzte sie auf 130° bis der flüssige Inhalt fest geworden war, und öffnete sie alsdann. Durch abermaliges Wägen ergab sich für 100 Theile Essigäther ein Verlust von 0,5, die gebildete Gasmenge betrug also sehr wenig, es konnte also auch keine Zersetzung nach der Gleichung

$$2.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O + Na_2 = 2.\begin{matrix}C_3H_3O\\Na\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}\ ^*)$$

stattgefunden haben. Der Versuch in verschiedener Weise wiederholt, gab dasselbe Resultat, ein entsprechendes bei Anwendung von baldriansaurem Aethyl.

Nach Allem, was über das essigsaure Aethyl bekannt ist, steht es noch keineswegs fest, dass gerade das Aethyl darin das bewegliche Radical sei, die Wirkung z. B. zwischen Essigäther und Aetzkali lässt sich entweder erklären durch die Gleichung:

$$\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}H\\K\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O$$

worin Aethyl und Kalium sich austauschen, oder auch nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}H\\K\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\Big\}O$$

nach der Acetyl und Wasserstoff sich gegenseitg ersetzen.

Die Entdeckung Beilstein's, dass Essigäther mit Natriumalkoholat nicht Aether, sondern eine Doppelverbindung giebt, die sich auf Zusatz von Wasser in Alkohol und essigsaures Natron zerlegt, lässt erkennen, dass eine Aehnlichkeit zwischen den Fettsäure- und den Haloidäthern fehlt. Für die bekannte Reaction:

$$\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}Na\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}Na\\J\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O$$

fehlt also das Analogon mit Essigäther, da eine Reaction

$$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}Na\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}Na\\C_2H_5O\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O$$

nicht stattfindet.

*) C=12; O=16.

Nehmen wir nun an, dass im Essigäther nicht das Aethyl, sondern das Acetyl beweglich sei, so ist wohl einzusehen dass Essigäther und Natriumalkoholat kein neues Product geben können:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}Na\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}Na\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Mehrere andere Thatsachen, so die Regelmässigkeit, mit der das Acetat eines Radicals beim Behandeln mit Kali den entsprechenden Alkohol giebt, sprechen für die letztere Annahme. Diess gilt ganz besonders für die β Hexylgruppe. β Hexyljodid giebt mit alkoholischer Kalilösung Hexylen, essigsaures β Hexyl aber nur β Hexylalkohol:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\\beta C_6H_{13}\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}H\\\beta C_6H_{13}\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O.$$

Eine zweite für obige Ansicht sprechende Reaction ist die zwischen Ammoniak und einem Fettsäureäther:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}H\\NH_2\end{matrix}\right\}=\left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\NH_2\end{matrix}\right\}$$

d. h. es bilden sich aus Essigäther und Ammoniak Alkohol und Acetamid, indem Acetyl gegen Wasserstoff und nicht Aethyl gegen Ammonium sich austauscht.

Analog dem Vorhergehenden kann man also auch folgende Gleichungen aufstellen:

1) $$2.\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+Na_2=2.\left.\begin{matrix}Na\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}$$

2) $$2.\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+Na_2=2.\left.\begin{matrix}Na\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\C_5H_9O\end{matrix}\right\}$$

Da nun aber es leichter ist, den Gegenstand zu behandeln, wenn zwischen dem Gehalt an Kohlenstoff im Säure- und im Alkoholradical ein Unterschied ist, wie diess bei dem baldriansauren Aethyl der Fall ist, als wenn, wie beim Essigäther, keiner stattfindet, so wurde die Untersuchung zunächst mit baldriansaurem Aethyl angestellt. Bringt man Natrium mit demselben zusammen, so färbt es sich gelb, Wärme wird frei, ohne dass jedoch Gas entbunden würde,

die Flüssigkeit wird nach und nach dick, es bildet sich ein weisser fester Körper und endlich hört in der dicken Masse jede weitere Einwirkung auf. Der Versuch wurde deshalb mit Zusatz von Aether wiederholt, und zwar wurden 2 Grm. Natrium, 6 Grm. baldriansaures Aethyl, und 7,5 Grm. Aether in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad erhitzt. Nach beendigtem Versuch wurde zuerst das übriggebliebene Natrium gewogen, es betrug 0,7 Grm. 1,3 Grm. waren also bei der Reaction verbraucht worden. Der Rückstand lieferte bei der Behandlung mit Wasser ein Oel und eine wässrige, stark alkalische Flüssigkeit, welche 1,08 Grm. Natrium enthielt. Das Oel wog nach Wegtreiben des darin enthaltenen Aethers 2,2 Grm. Die Analyse ergab:

	I.	II.	Valeryl	baldriansaures Aethyl
C	71,48	71,52	70,59	64,62
H	11,67	11,04	10,59	10,77
O	16,85	17,44	18,82	24,61
	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Gleichung:

$$2.\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + Na_2 = 2.\left.\begin{matrix}Na\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_5H_9O\\C_5H_9O\end{matrix}\right\}$$

erfordert freilich auf 6 Grm. baldriansauren Aethyls 3,92 Grm. Valeryl, indessen kann das Resultat bei den vielen Verlustquellen als genügend angesehen werden. Eine Vergleichung der Zusammensetzung des baldriansauren Aethyls mit der des erhaltenen Oels lässt beide als wesentlich verschieden von einander erkennen. Der geringe Ueberschuss von Kohlenstoff und Wasserstoff gegen die berechnete Formel des Valeryls ist leicht aus der Annahme einer secundären Wirkung des Natriums auf das gebildete Valeryl zu erklären.

Durch Destillation konnte das Oel, der leichten Zersetzbarkeit wegen, nicht gereinigt werden, es muss also noch ein Weg gefunden werden, auf dem man es direct rein erhält. Das obige Verfahren reicht aber hin, um die Ansicht dass das säurebildende Radical, und nicht das alkoholbildende des bewegliche sei, zu bestätigen.

Mit Kalium erhält man dasselbe Resultat, doch ist hier grössere Vorsicht, zur Vermeidung eintretender Explosionen anzuwenden.

XXXIV.

Ueber die Natur der zusammengesetzten Aether.

von

J. Alfred Wanklyn.

(Journal of the chemical society. Ser. 2. vol. II. p. 401).

Nach der Wirkung, welche Natrium auf Baldrianäther ausübt ist es wohl am bezeichnendsten, wenn man den letzteren als Valeryläthylat ansieht, wobei angenommen ist, dass bei den meisten Veränderungen, die mit dem Baldrianäther vorgehen, nicht das Aethyl, sondern das Valeryl das vertauschbare Radical sei.

Zu erwarten steht, dass dieser Vorgang ein sehr allgemeiner sei und nicht allein bei den Aethern einbasischer Säuren, sondern auch bei denen mehrbasischer Säuren statthabe, und vielleicht lässt sich eine der zweckdienstlichsten Classificationen der zusammengesetzten Aether auf diese allgemeine Thatsache gründen, nach welcher dieselben in folgende drei Klassen zerfallen würden.

I.) Zusammengestzte Aether mit für gewöhnlich austauschbarem säurebildenden Radical,

II.) Zusammengesetzte Aether in denen das alkoholbildende Radical für gewöhnlich austauschbar ist,

III.) Zusammengesetzte Aether worin säurebildendes sowohl wie alkoholbildenbes Radical gleichmässig ausgetauscht werden können.

Natürlich muss zuvor eine grosse Menge Material an Thatsachen gesammelt worden sein, ehe eine allseitig ge-

nügende Einreihung der vielen zusammengesetzten Aether in diese Klassen möglich sein kann, doch scheint es mir mit den bisjetzt bekannten Thatsachen möglich, wenigstens eine vorläufige Klassification vorzunehmen.

Zur ersten Klasse würden gehören

Die Aether der Fettsäuren,
aromatischen Säuren
Oxalsäure
Borsäure
Kieselsäure
Kohlensäure u. s. w.

und ausserdem natürlich noch manche andere Aetherverbindungen, die ich aber jetzt nicht alle einzeln anführen kann.

Die Charaktere dieser Aether der ersten Klasse sind

1) Durch Alkalimetalle wird das säurebildende Radical theils ganz (bei einbasischen), theils ganz oder theilweise (bei mehrbasischen), ersetzt.

2) Durch organo-metallische Körper, wie Zinkäthyl oder Aethylnatrium wird das säurebildende Radical durch Metall ersetzt, und entweder ein Keton, oder, bei mehrbasischen Aethern eine reducirte Säure gebildet.

3) Mit alkoholischer Kalilösung geben sie stets einen Alkohol, niemals einen Aether.

4) Kaliumäthylat wirkt nicht auf sie ein.

5) Mit Ammoniak geben sie das Amid des säurebildenden Radicals.

Zur zweiten Klasse würden gehören

Jodide
Bromide
Chloride
Nitrite
Nitrate
Fluoride (?)

charakterisirt durch folgendes:

1) Mit Metallen geben sie entweder das Alkoholradical, oder eine organo-metallische Verbindung.

2) Mit organo-metallischen Körpern geben sie ein doppeltes Alkoholradical.

3) Mit alkoholischer Kalilösung sowohl Alkohol wie Aether.

4) Mit Kaliumäthylat einen Doppeläther

5) Mit Ammoniak gehen sie eine Verbindung ein.

Bei Bestimmung der dritten Klasse lag es nahe, durch Aufnahme nicht allein der sogenannten zusammengesetzten Aether, sondern aller Aether die Klassification vortheilhaft zu erweitern. In diesem Falle würden also gewöhnlicher Aether, und seine Homologen, so wie die Doppel- oder gemischten Aether und die Anhydride die dritte Klasse bilden.

Ich wende mich jetzt zur Besprechung einiger der Aether der ersten Klasse, und beginne, mit Uebergehung der Aether der Fettsäuren und aromatischen Säuren mit den Aethern der Oxalsäure.

Oxaläther, Oxalyläthylat, entwickelt bekanntlich beim Erhitzen mit Natrium Kohlenoxyd, diess ist das Zersetzungsproduct des Oxalyls.

Frankland und Duppa's berühmte Untersuchung, über die Wirkung des Zinkäthyls auf Oxaläther sind in Betreff der zweiten Eigenschaft maassgebend. Folgende Gleichungen versinnlichen den Vorgang:

1) $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2 + Zn\tfrac{1}{2}\ C_2H_5 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2O_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Zn\frac{1}{2}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$ *)

2) $\left.\begin{matrix}C_4H_5O_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + Zn\tfrac{1}{2}\ C_2H_5 = \left.\begin{matrix}C_6H_{10}O\\Zn\frac{1}{2}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2.$

Der Uebersichtlichkeit wegen habe ich den Vorgang in zwei Stadien zerlegt, und ein halbes Atom Zink eingeführt. ($Zn\frac{1}{2} = 32{,}5$)

Die erste Gleichung ist vollkommen der Regel entsprechend, Zink ersetzt die Hälfte des säurebildenden Radicals und bildet Zinkäthylat, zugleich verbindet sich das Aethyl mit der freigewordenen Hälfte des säurebildenden Radicals, und es entsteht so ein reducirter einbasischer Aether.

Die zweite Gleichung gründet sich auf das von Kekulé aufgestellte Gesetz, dass eine Säure dann stabil ist,

*) C = 12; O = 16.

wenn in dem Säureradical die Zahl der Sauerstoffatome der Zahl der durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatome gleich ist. Da nun für das säurebildende Radical $C_4H_5O_2$ die nöthigen, ersetzbaren zwei Atome Wasserstoff, Metall oder Alkoholradical fehlen, so kann dasselbe von Zinkäthyl leicht angegriffen werden, und als secundäre Wirkung tritt eine Reduction ein.

Dass der Oxaläther die Eigenschaften 3, 4 und 5 besitzt, ist hinreichend bekannt.

Ueber das Verhalten des Borsäureäthers oder des Boräthylats, geben gleichfalls die Untersuchungen Frankland's Aufschluss.

$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{B}\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3.Zn\tfrac{I}{2}CH_3 = \left.\begin{matrix}3.Zn\tfrac{I}{2}\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}\overset{III}{B}\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}$$

Hier tauscht sich das säurebildende Radical Bor gegen Zink aus, indem Zinkäthylat und Bormethylid nach dem obigen Gesetze entstehen.

Ueber die Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Boräthylat ist experimentell noch nichts sicher gestellt, doch glaube ich annehmen zu dürfen, dass der Vorgang dabei folgender sei:

$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{B}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_3 + K_3 = \left.\begin{matrix}K_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_3 + B.$$

Schliesslich komme ich nochmals zu Löwig und Weidmann's Arbeit.

Es war darin die Wirkung von Kalium und Natrium auf Ameisenäther, Essigäther und Benzoëäther beschrieben und auch nachgewiesen, dass kein Aethyl dabei frei wurde, sondern dass Aetherkali entstand. Soweit scheinen die 1840 erhaltenen Resultate richtig zu sein.

Der Unterschied zwischen meinen heutigen und jenen damaligen Ansichten bezieht sich auf den säurebildenden Theil der Aether.

Präcise und abgeschlossene Ersetzung eines säurebildenden Radicals mit gelegentlicher secundärer Wirkung ist heutzutage Gesetz, im Jahre 1842 galt die althergebrachte gesetzlose Reduction. Aber trotz der mythischen Natur

mancher von Löwig und Weidmann beschriebenen Producte, waren die eigentlichen Thatsachen doch richtig, und man kann wohl von jener Abhandlung sagen, dass sie für ihre Zeit weit vorgedrungen war, und dass sie einen der Marksteine in der organischen Chemie bilde.

XXXV.

Ueber die Wirkung von Kaliumsulfhydrat auf Essigäther.

Von

J. Alfred Wanklyn.

(Journ. of the chemical society. Ser 2. Vol. II. p. 418).

Die Verseifung des Essigäthers durch Kali kann in zweierlei Weise gedeutet werden:

1) $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ *)

2) $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}K\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$

Welche Gleichung davon die richtige ist, muss unentschieden bleiben, setzen wir aber statt des Hydrat das Sulfhydrat des Kalis, so sind uns Mittel an die Hand gegeben, einen Unterschied aufstellen zu können.

1) $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}S=\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$

2) $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}S=\left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}S$

Hier hat man neben den experimentellen Beweisen noch andre Anhaltepunkte. Gleichung 1, welche gewöhnlich zur Darstellung ähnlicher Vorgänge gebraucht wird, würde essigsaures Kali und Mercaptan erfordern, Gleichunng 2, die der Verfasser für die richtige hält, verlangt Alkohol

*) C=12; O=16.

und Kaliumthiacetat. Acht Kubikcentim. reinen Essigäthers wurden mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoffschwefelkalium*) in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad längere Zeit erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich etwas Schwefelwasserstoffgas, ein Geruch nach Mercaptan war nicht vorhanden, ebensowenig konnte durch Destillation und Behandeln des Destillats mit Quecksilberoxyd Mercaptan nachgewiesen werden. Der nicht flüchtige Rückstand reagirte stark alkalisch, er wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, schwach angesäuert und über dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, er bestand fast nur aus schwefelsaurem Kali, da Alkohol nur Spuren organischer Salze ausziehen konnte.

Nach diesem Versuch wirkt also eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat auf Essigäther nicht ein, es wird also auch kein Mercaptan gebildet.

Bei Wiederholung des Versuchs bei höherer Temperatur (die Röhre tauchte theilweise in ein 150° — 200° heisses Oelbad ein) entwich Schwefelwasserstoffgas, ohne Mercaptangeruch, die Wirkung schien also eine secundäre gewesen zu sein, indem sich zuerst Alkohol und Essigsäure bildete, welche letztere alsdann das Kaliumsulfhydrat zersetzte und Schwefelwasserstoff frei machte. Ueber die Anwesenheit von Spuren eines Thiacetats konnte nichts festgestellt werden.

Die Thatsache, dass kein Mercaptan gebildet wird, ebenso wie der Umstand, dass das Sulfhydrat nur äusserst schwierig den Essigäther angreift, scheinen dem Verfasser gegen die Richtigkeit der Gleichung 1 zu sprechen.

Was den letzteren Punkt betrifft, so ist derselbe leicht aufgeklärt, warum sollte nicht, so gut wie Aethylchlorid so leicht auf Kaliumsulfhydrat einwirkt, Aethylacetat dasselbe thun, wenn es wirklich ein Aethylsalz wäre? Gelingt es zu beweisen dass Essigäther in der That Acetyläthylat ist, so verschwindet diese Schwierigkeit.

*) Der angewandte Alkohol war nicht absolut. Die Lösung des Sulfhydrats war dieselbe, welche bei Anwendung zur Darstellung von Hexylmercaptan ein so schönes Product geliefert hatte.

XXXVI.

Ueber die Siedepunkte isomerer Aether von der Formel $C_nH_{2n}O_2$.

Von

Alfred Wanklyn.

(Journ. of the chemic. society. Ser. 2. vol. III. p. 30).

Nach Kopp's Arbeit müsste es scheinen, als ob alle untereinander isomere Aether der Fettsäuren, oder alle Aether von der Formel $C_nH_{2n}O_2$, wo n eine Constante ist, denselben Siedepunkt haben müssten, eine Annahme, welche sammt ihren Consequenzen in die Lehrbücher (von Kekulé und von Limpricht) aufgenommen worden ist.

Gelegentlich der Darstellung von baldriansaurem Aethyl und essigsaurem Amyl, welche beide dieselbe Formel $C_7H_{14}O_2$ haben, bemerkte ich eine beträchtliche Differenz in den Siedepunkten beider, das erste siedet bei 133°, das letztere bei 140°. Für das essigsaure Amyl fand Cahours 125°, wahrscheinlich war aber sein Präparat noch mit Amylalkohol verunreinigt, denn ein Gemenge beider Körper mit etwas Wasser würde sich durch Elementaranalyse nicht von reinem essigsauren Amyl unterscheiden lassen.

Das für die obigen Bestimmungen verwandte Präparat war frei von Amylalkohol und um der Reinheit sichrer zu sein, wurde noch eine alkalimetrische Analyse vorgenommen.

Aus dieser und mehreren anderen ähnlichen Thatsachen geht hervor, dass Kopp's Gesetz über die Siedepunkte nicht richtig ist. Die Glykole haben bewiesen, dass bei homologen Körpern nicht jedesmal mit der Zunahme im Atomcomplex auch der Siedepunkt entsprechend steigen müsse, und bei genauer Prüfung fast einer jeden homologen Reihe stellt es sich heraus, dass das Steigen nicht in allen Theilen einer und derselbe Reihe gleich viel beträgt.

So siedet z. B. Jodmethyl bei 43°, Jodäthyl bei 73°,

und Jodamyl bei 145°, was für den ersten Zuwachs von $\mathrm{CH_2}$ ein Steigen von 30°, und von $\frac{73^0}{3}$ oder 24,3° für jedes der folgenden $\mathrm{CH_2}$ ergiebt.

Weiter siedet Zinkmethyl bei 46°, Zinkäthyl bei 119°. Differenz für $\mathrm{CH_2}$ also 73°, Zinkamyl hingegen siedet bei 220°, Differenz für $\mathrm{CH_2}$ demnach $\frac{100^0}{3}$ oder 33,7°.

Ausserdem siedet der Holzgeist bekanntlich bei 65°, während Kopp's Theorie 59° oder 60° erfordert.

Weiter hinauf in der Alkoholreihe kommen wir auf Würtz isomere Amylalkohole mit verschiedenen Siedepunkten und dann auf die isomeren Hexylalkohole. Wenn man auch einwerfen kann, dass Amylenhydrat und β Hexylalkohol nicht wahre Homologen des Aethylalkohols sind, so beweisen die unerwarteten Siedepunkte dieser Körper doch, dass aus der blosen Formel eines Alkohols sich sein Siedepunkt nicht berechnen lässt.

XXXVII.

Ueber eine neue Art der Darstellung von Anhydriden und Aethern.

Von

John Broughton.

(Journ. of the chem. society. Ser. 2. vol. III. p. 21).

Die ursprünglich von Gerhardt entdeckten Reactionen, zur Darstellung der Anhydride einbasischer Säuren gründen sich entweder auf die gegenseitige Zersetzung des Chlorids eines elektronegativen Radicals mit dem entsprechenden Alkalisalze, unter Bildung des Alkalichlorids und des Anhydrids, oder auf die Einwirkung von Drei- oder Fünffachchlorphosphor auf das Alkalisalz.

Es sind diese Methoden daher eigentlich mehr Synthesen des Anhydrids durch wechselseitige Zersetzung, ähnlich den zu der Bildung von zusammengesetzten und doppelten Aethern angewandten, als directe Abscheidungen desselben aus dem Salz.

Eine ähnliche Methode ist die von Gal (dies. Journ. **88**, 501) beschriebene, nach der bei der Einwirkung von Aetzkalk oder Baryt auf Acetylchlorür oder Benzoylchlorür die entsprechenden Anhydride resultirten.

Da aber hierbei wieder Chlorphosphor mit ins Spiel kommt, so läuft die Methode schliesslich auch auf die von Gerhardt angegebene hinaus.

Es lag deshalb der Gedanke an eine directe Ausscheidung der Anhydride der organischen Säuren aus den Salzen, wie sie bei anorganischen Anhydriden anwendbar ist, sehr nahe, indem dieselbe in theoretischer Hinsicht sowohl wie in praktischer von nicht unbedeutendem Interesse sein musste.

Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Versuche gemacht, um Essig- und Benzoësäureanhydrid durch Einwirkung von Borsäure auf die Kalisalze jener Säuren zu erhalten, jedoch vergeblich.

Weiter versuchte ich die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff. Wie Fremy schon vor vielen Jahren nachgewiesen, wird diese Substanz leicht durch heisse Metalloxyde zu Kohlensäureanhydrid und Schwefelmetall zersetzt, ebenso wie sie mit Wasser stark erhitzt, Schwefelwasserstoff und Kohlensäureanhydrid giebt.

Es war deshalb möglich, durch Einwirkung trockner Metallsalze der organischen Säuren auf Schwefelkohlenstoff Schwefelmetall und Anhydrid zu erhalten. Es wurden dazu folgende Versuche angestellt.

Krystallisirtes essigsaures Bleioxyd wurde mehrere Stunden lang bei 120° getrocknet, so fein wie möglich zerrieben, in kleiner Menge in eine starke Glasröhre gebracht, dieselbe dann zu einem Drittel mit wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gefüllt, zugeschmolzen und im Oelbad bis ungefähr auf 150° erhitzt. Nach einstündiger Einwirkung war der Inhalt der Röhre ganz schwarz geworden, und als nach weiterem mehrstündigen Erhitzen die wieder erkaltete

Röhre geöffnet ward, entwich mit grosser Heftigkeit ein Gas von scharf saurem beissenden Geruch, das sich, in Barytwasser geleitet als Kohlensäureanhydrid auswies. Nun wurden mehrere starke Glasröhren je mit 20 Grm. Bleizucker und der zur Bildung eines weichen Breies nöthigen Menge Schwefelkohlenstoff gefüllt, zugeschmolzen und bis auf 165° erhitzt. Die Massen wurden schwarz, eine Röhre explodirte, es musste also ein starker Gasdruck vorhanden sein. Die Röhren wurden nun geöffnet um die Kohlensäure entweichen zu lassen, und alsdann die Digestion fortgesetzt bis beim abermaligen Oeffnen nur sehr wenig Gas entwich.

Der flüssige Inhalt ward theils durch Abgiessen, theils durch Destillation von dem gebildeten Schwefelblei getrennt, und dann nochmals zusammen destillirt. Zuerst ging der überschüssige Schwefelkohlenstoff über, dann stieg der Siedepunkt ein wenig, in dem etwas Essigsäure mit einer Spur Aceton auftrat, und blieb endlich bei 137° bis zum Ende der Destillation stehen.

Der bei dieser Temperatur übergangene Theil des Destillats hatte einen stechenden, Nase und Augen reizenden Geruch, sank in Wasser und löste sich nach und nach unter Temperaturerhöhung darin auf. Beim Vermischen mit Alkohol entsand ein Geruch nach Essigäther. Die Analyse ergab:

	Berechnet.		Gefunden.
C_4	48	47,05	46,84
H_6	6	5,88	6,03
O_2	48	47,07	
	102	100,00	

Die Flüssigkeit war also Essigsäureanhydrid dessen Bildung folgende Gleichung versinnlichen mag:

$$2.\left[\begin{matrix}C_2H_3O\\ \|\\ Pb\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\Big]+CS_2=2.PbS+CO_2+\left[\begin{matrix}C_2H_6O\\ C_2H_6O\end{matrix}\right\}O\Big]$$

Versuche mit essigsaurem Silber gaben in noch kürzerer Zeit ein gleiches Resultat.

Obige Wirkung von Schwefelkohlenstoff kann in mindestens drei verschiedenen Weisen zur Bildung organischer

Körper verwandt werden, wenn sie sich nur irgend allgemeiner zeigt:

1) zur Bildung von Anhydriden aus Metallsalzen wie oben,

2) zur Bildung von zusammengesetzten Aethern durch Einwirkung des Anhydrids im Statu nascendi auf einen Alkohol,

3) in gewissen Fällen zur Isolirung von Anhydriden, elektropositiver Radicale oder von Aethern.

Für den zweiten Fall der Anwendung wurde die Bildung eines bis jetzt noch nicht dargestellten Essigsäureäthers, nämlich des essigsauren Phenyls versucht, welches Scrugham (Chem. Soc. Qu. J. VII 241) aus essigsaurem Kali und einer alkoholischen Lösung von Phenylphosphat nicht hatte rein erhalten können. Auch Berthelot fand bei seinen Versuchen über Aetherbildung, dass beim Erhitzen von Essigsäure und Phenylalkohol in zugeschmolzenen Röhren sich eine geringe Menge beider Körper mit einander verband.

Behufs der Darstellung dieses Aethers wurde zuerst essigsaures Bleioxyd mit einer äquivalenten Menge Phenylalkohol und überschüssigem Schwefelkohlenstoff zusammen eingeschmolzen, es fand sich aber bald, dass es vortheilhafter war, nur mit der Hälfte Phenylalkohol zu arbeiten, indem ein Ueberschuss davon die Reindarstellung des Phenyls bedeutend erschwerte. Ich verfuhr nun folgendermaassen.

20 Grm. trocknen, feinzerriebenen Bleizuckers wurden mit 3 Grm. Phenylalkohol und einer überschüssigen Menge Schwefelkohlenstoff eingeschmolzen und auf 170° erhitzt. Die Reaction begann bald, indem das Bleisalz in Alkohol löslich ist, der Schwefelwasserstoff also leichter einwirken konnte. Die Röhren mussten zur Verhütung von weiteren Explosionen täglich einmal geöffnet werden. Nach beendigter Einwirkung wurden die flüssigen Producte wie oben angegeben, getrennt und destillirt. Nachdem der überflüssige Schwefelkohlenstoff übergegangen, kam eine beträchtliche Menge Essigsäure, dann etwas Anhydrid, die Tempe-

ratur stieg plötzlich auf 190°, wobei ein angenehm empyreumatischer Geruch auftrat, und bei 210° war alles übergegangen.

Aus der über 190° übergegangenen Portion wurde durch fractionirte Destillation der bei 200° siedende in grösserer Menge auftretende Theil abgeschieden und mit folgenden Resultaten analysirt.

		Berechnet.	Gefunden.	
C_8	96	70,59	70,71	70,78
H_8	8	5,88	5,87	5,99
O_4	32	23,53		
	136	100,00		

Die Dampfdichte wurde zu 4,72 gefunden, wogegen essigsaures Phenyl berechnet 4,59 erfordert.

Die Flüssigkeit war also essigsaures Phenyl.

Es stellt eine farblose bei 200° siedende sehr beständige Flüssigkeit von eigenthümlichem scharfen Geruch dar, etwas schwerer wie Phenylalkohol, da ihr spec. Gewicht 1,074 beträgt, ebenso wie Essigäther etwas schwerer wie gewöhnlicher Alkohol ist. Obgleich frisch destillirt ganz klar und wasserhell, wird es bei längerer Aufbewahrung etwas gelblich. In Wasser sinkt es unter, löst sich darin, und theilt ihm seinen durchdringenden Geruch mit. Es reagirt neutral, erleidet durch siedendes Wasser keine Zersetzung und nimmt selbst, auf 180° damit erhitzt, nur eine ganz schwach saure Reaction an. Siedende Lösungen fester Alkalien zersetzen es nach und nach unter Bildung von Alkali-Acetat und Phenat. Es hat denselben Brechungsexponenten wie deutsches leichtschmelzbares Glas; Röhren aus dem letzteren werden beim Eintauchen in den Aether also unsichtbar.

Aus obigen Versuchen geht hervor, dass die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff da gute Dienste leisten wird, wo die gewöhnlichen Darstellungsmethoden für Säureanhydride nicht gut zu gebrauchen sind, und auch Anwendung zur Darstellung zusammengesetzter Aether finden wird, da man damit auch in kleinen Parthien, arbeiten kann. Phenylalkohol, der bisher der Aetherification so grosse Schwierigkeiten bereitete, wird sicherlich nach obigem Ver-

fahren alle die entsprechenden Aether, wie die Alkohole anderer Reihen liefern.

Mit Versuchen über die dritte Art der Anwendung der Reaction, Phenyläther aus Bleiphenat abzuscheiden bin ich jetzt beschäftigt. Ob die Methode zur Darstellung doppelter Aether und Anhydride geeignet sei, müssen weitere Versuche zeigen.

Schliesslich mögen noch folgende flüchtige qualitative Versuche angeführt werden.

Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorblei werden von Schwefelkohlenstoff nicht angegriffen, auf Silbernitrat wirkt derselbe sehr leicht unter Bildung von Schwefelsilber, einer grünen Flüssigkeit und einer weissen festen Substanz. Beim Versuche, die Röhren zu öffnen, explodirten sie mit Heftigkeit. Schwefelsaures Blei wird nicht angegriffen, leicht dagegen benzoësaures, bernsteinsaures und Ferrocyanblei. Ameisensaures Blei wird unter reichlicher Gasentwicklung zu Schwefelblei verwandelt; es bilden sich neben einer stark riechenden Schwefelverbindung Spuren einer starken Säure; alle Versuche aber, Ameisensäureanhydrid zu erhalten blieben fruchtlos, dasselbe wurde augenscheinlich ganz in seine Bestandtheile zerlegt. Oxalsaures Blei wird selbst bei höherer Temperatur nicht angegriffen.

XXXVIII.

Ueber Chlorbromäthylen.

Von

Hugo Müller.

(Aus Journ. of the chemical society. Ser. 2. Vol. II. p. 420.)

Beschäftigt, eine vortheilhafte Darstellungsweise für Chlorbernsteinsäure zu suchen, schien es mir möglich, durch Behandlung von Chloräthylencyanür ($C_2H_2Cl(CN)_2$) mit Alkalien oder Chlorwasserstoffsäure zum Ziele zu gelangen,

ich wurde aber in meinen Hoffnungen durch das unerwartete Verhalten des Chloräthylenbromürs ($C_2H_3ClBr_2$) zu Cyankalium getäuscht, indem sich statt der gewünschten Stickstoffverbindung $C_2H_3Cl\ (CN)_2$ Chlorbromäthylen bildete.

Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Chloräthylenbibromid (die bei 162° — 164° siedet) mit Cyankalium trat alsbald eine Reaction ein und eine sehr flüchtige schwere Flüssigkeit ging nebst etwas Blausäure über. Nach kurzer Zeit setzte sich in der Kühlröhre sowohl wie in der Vorlage eine weisse Substanz ab und nach und nach verwandelte sich die schwere Flüssigkeit ganz in dieselbe.

Diess erinnerte mich plötzlich an das von Hofmann vor einigen Jahren beschriebene Monobromäthylen, da aber die Umstände die Bildung dieser Substanz zweifelhaft machten unterwarf ich die erhaltene weisse Substanz der Analyse, die folgende Resultate gab.

0,2816 Substanz mit Aetzkalk und Kohle verbrannt, gaben

2,6590 eines aus Chlorsilber und Bromsilber bestehenden Gemenges. 0,6533 davon, im Chlorstrom erhitzt, verloren 0,0831 was 53,51 p.C. Brom und 26,78 p.C. Chlor entspricht. Die Formel C_2H_2ClBr verlangt 25,08 Chlor und 56,50 Brom.

Diese Resultate stimmen genau genug, um zu beweisen, dass die fragliche Substanz Chlorbromäthylen sei.

Was die Umwandlung des flüssigen Chlorbromäthylens in festes betrifft, so hat Hofmann bei dem Monobromäthylen dieselben Eigenthümlichkeiten angegeben.

Ein Gemenge der flüssigen und der festen Modification wurde, nachdem es über ein Jahr lang mit etwas Wasser stehen gelassen worden, in einer Retorte erhitzt, und ein grosser Theil der flüssigen Modification destillirte über, erstarrte aber theilweise in der Vorlage. Durch wiederholte Destillation mit Wasser gelang es mir, alles in die feste Modification umzuwandeln.

Die Eigenschaften des festen Chlorbromäthylens sind den Eigenschaften des festen Bromäthylens (Hofmann), Bi-

bromäthylens (Lenox) und Bichloräthylens (Regnault) so gleich, dass ich sie nicht weiter zu beschreiben brauche.

Das flüssige Chlorbromäthylen siedet mit Wasser bei 55—58°, sein Dampf besitzt einen etwas stechenden Geruch, ähnlich dem des Benzoylchlorürs und reizt die Augen heftig.

XXXIX.

Ueber die Darstellung von Mono- und Bichloressigsäure.

Von

Hugo Müller.

(Journ. of the chemical society. Ser. 2. vol. II. p. 398.)

Als ich vor einigen Jahren die Darstellung verschiedener Substitutionsproducte beschrieb, theilte ich bei Besprechung der Wirkung von Chlor auf Essigsäure mit, dass bei Gegenwart von Jod das Chlor aus der Essigsäure Monochloressigsäure bilde, welche dann weiter in eine saure Flüssigkeit, von mir als Bichloressigsäure angesehen, verwandelt wurde.

Im Verlauf meiner Untersuchungen über Malon- und Bernsteinsäure, deren hauptsächlichste Resultate ich vor Kurzem veröffentlicht habe, wollte ich meine Beobachtungen auch auf die Bichloressigsäure ausdehnen, und da Maumené kürzlich über diese Säure eine Abhandlung (Bullet. d. l. soc. chim. p. 167. 1864) veröffentlicht hat, so will auch ich meine neuern Erfahrungen über die Mono- und Bichloressigsäure zur allgemeinen Kenntniss bringen.

Die Einwirkung von trockenem Chlor auf Essigsäure wird wesentlich durch Anwesenheit von Jod erleichtert und zwar in dem Maasse, dass eine Einwirkung des Sonnenlichts entbehrlich gemacht wird. Ich habe Monochloressig-

säure, die auf diese Weise dargestellt worden, zur Umwandlung der Essigsäure in Malonsäure angewandt. Es ergab sich bald, dass man statt der Eisessigsäure vortheilhaft eine verdünnte, nahe bei 0° noch nicht fest werdende Säure anwenden kann, welche Beobachtung Maumené gleichfalls gemacht hat.

In einer langhalsigen Retorte bringt man 500 C.C. Essigsäure und 40—60 Grm. Jod zusammen, leitet dann Chlor in dieselbe, und lässt die gebildete Chlorwasserstoffsäure durch einen oben seitlich angebrachten Tubulus entweichen. Erhitzt man nun, so setzt sich in dem vertical stehenden Retortenhalse die Säure ab, so dass man einen Kühlapparat nicht nöthig hat.

Bei mässiger Entwicklung des Chlors wird alles absorbirt, es entweicht nichts als Salzsäure, bei zu langsamen Strome sublimirt ein Theil des Jods, der in Folge dessen frei geworden, bei zu heftiger Entwicklung bildet sich Jodchlorid, welches beim Zurückfliessen in die Retorte sich in Jodchlorür umwandelt, wodurch die Einwirkung des Chlors eine zu heftige wird.

Nach mehrtägiger Einwirkung des Chlors wird der Strom unterbrochen, und man lässt die Flüssigkeit so lange fort sieden bis sich violete Dämpfe bilden, also freies Jod vorhanden ist, giesst aus dem erkalteten Gefäss die Flüssigkeit ab und destillirt sie. Bei 180° ist fast alles Jod und die unveränderte Essigsäure übergegangen, diesen Theil des Destillats kann man nochmals mit Chlor behandeln. Was zwischen 180° und 188° übergeht krystallisirt beim Erkalten und stellt, nach wiederholtem Destilliren und Krystallisiren reine Monochloressigsäure dar.

Bei der Darstellung bildet sich stets etwas Jodessigsäure, welche, in der Hitze zersetzt, den Anlass zur Bildung von Joddämpfen während der Destillation giebt. Diess ist die einzige Unbequemlichkeit des obigen Verfahrens, doch ist für die meisten Fälle dieser Umstand von keinem wesentlichen Einfluss. Uebrigens kann man die Jodessigsäure entweder durch wiederholte Destillationen oder durch Anwendung des von Kekulé angegebenen Verfahrens, die

Jodsäure mit etwas concentrirter Jodwasserstoffsäure zu zersetzen, vollkommen entfernen.

Der bei einer Temperatur von 188° in der Retorte zurückgebliebene Theil ist je nach der Dauer der Einwirkung mehr oder weniger beträchtlich, im günstigsten Falle der Menge der erhaltenen Monochloressigsäure gleich. Da nun Chlor auf Monochloressigsäure leichter einzuwirken scheint, als auf Essigsäure, so ist es, will man blos Monochloressigsäure haben, rathsam, die Einwirkung höchstens 60 Stunden dauern zu lassen.

Der Rückstand besteht wesentlich aus Bichloressigsäure, jedoch ebenfalls mit Jodessigsäure verunreinigt, die man, wie oben bei der Monochloressigsäure angegeben, wegschaffen, und sich so durch wiederholte fractionirte Destillationen leicht eine Bichloressigsäure von constantem Siedepunkt darstellen kann. Eine geringe Menge hierbei sich bildender Chlorwasserstoffsäure rührt von etwas zersetzter Säure her, doch ist dieser Verlust nur unbedeutend.

Bichloressigsäure siedet bei 195°. Ich habe ungefähr 500 Grm. davon destillirt, ohne dass sich der Siedepunkt um mehr als 2° verändert hätte. Sie ist in hohem Grade ätzend und giebt beim Erhitzen erstickende Dämpfe aus.

Fest habe ich die Säure durch Anwendung von Kälte nicht erhalten können, doch habe ich das von Maumené beschriebene Verfahren nicht versucht.

Durch Wasser scheint die Bichloressigsäure leicht unter Bildung von Salzsäure zersetzt zu werden und die Flüssigkeit giebt alsdann, unter Zusatz von Ammoniak, mit Chlorcalcium einen Niederschlag.

Die Salze der Bichloressigsäure sind meistentheils leicht in Wasser löslich, die mit Alkalimetallen, so wie ihre Blei- und Baryumsalze krystallisiren nur schwierig. Das Bleisalz stellt, zur Trockne eingedampft eine farblose, durchscheinende, gummiartige, in Wasser lösliche, in Alkohol hingegen unlösliche Masse dar. — Das Silbersalz bildet kleine, schwer bestimmbare weisse Krystalle, deren Lösung sich rasch bräunt und Chlorsilber und metallisches Silber abscheidet.

Diese Erscheinung, an Mutterlaugen beobachtet, deutet vielleicht auf die Anwesenheit einer kleinen Menge Trichloracetat hin.

Bichloressigsaures Aethyl wird durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in absolutem Alkohol, welcher Bichloressigsäure gelöst enthält, in Gestalt einer dicken Flüssigkeit erhalten, die bei 156° siedet, ohne dass jedoch dabei eine schwache Zersetzung vermieden werden könnte.

Starke Ammoniaklösung, ebenso Alkalilösungen zersetzen es unter Freiwerden von Wärme. Bichloressigsaures Methyl wird wie der entsprechende Aethyläther erhalten. Beide Aether haben viel Aehnlichkeit, sie besitzen einen angenehmen aromatischen Geruch und einen süsslichen Geschmack.

Die über 195° — 210° in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit scheint Trichloressigsäure zu enthalten. Beim Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak liefert sie unter anderem eine ölige Flüssigkeit mit allen Eigenschaften des Chloroforms; krystallisirte Trichloressigsäure jedoch konnte ich nicht aus dem Rückstande erhalten.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass bei der gewöhnlichen Bereitung der Monochloressigsäure sich ebenfalls eine kleine Menge Bichloressigsäure bildet, wie Foster durch die Analyse der von ihm erhaltenen ätherischen Producte nachgewiesen hat.

XL.

Ueber die Wirkung von Brom auf Isopropylalkohol und Isopropyljodür.

Von

C. Friedel.

(Compt. rend. t. 60, p. 346.)

Die von Linnemann in dem Januarheft der Annalen der Chemie und Pharmacie veröffentlichte Arbeit über diesen Gegenstand, in welcher besonders über die Reinigung des angewendeten Isopropylalkohols nichts mitgetheilt ist, bewog mich, diese Versuche mit einem Isopropylalkohol, von dessen Reinheit ich mich überzeugt, zu wiederholen, um so mehr, als auf die Reinheit desselben besonders von Aceton und Wasser viel ankommt. Zu diesem Zwecke verwandelte ich den rohen Alkohol in reines Jodür, dann in Acetat, verseifte dieses mittelst Kali und destillirte den erhaltenen Alkohol mehrmals über Natrium ab.

Brom wirkt in der Kälte auf Isopropylalkohol ziemlich langsam unter Entwickelung von etwas Bromwasserstoffsäure ein. Verändert sich die von Brom gefärbte Flüssigkeit nicht mehr, so erwärmt man schwach. Es sondert sich nun die Flüssigkeit in zwei Schichten, deren obere eine wässrige Lösung von Bromwasserstoffsäure mit etwas unzersetztem Isopropylalkohol ist. Die untere, die Bromverbindungen enthaltende Schicht, wurde durch Chlorcalcium entwässert, worauf sie beim Destilliren sich in zwei Körper schied, deren einer bei 60 bis 63° überging, der andere beim Steigen der Temperatur sich schwärzte, im luftleeren Raume aber zwischen 130 und 150°, unter dem Druck von 2 C.C. Quecksilber destillirt werden konnte.

Nach der Analyse ist der erstere Isopropylbromür, der zweite ein Gemenge von dreifach- und vierfach-gebromtem Aceton. Bromoform hat sich nicht gefunden, bei den Linne-

mann'schen Versuchen konnte es sich bilden, wenn der angewandte Alkohol Wasser und Aceton enthielt.

Das Brom wirkt also auf den Isopropylalkohol zuerst einfach durch Entziehung von 2H unter Bildung von Aceton, welches seinerseits mit einer weiteren Menge Brom Substitutionsproducte bildet, wogegen die freigewordene Bromwasserstoffsäure einen Theil des Isopropylalkohols in Isopropylbromür umwandelt:

$$6.C_3H_8O + 8Br = C_3H_3Br_3O + 5.C_3H_7Br + 5.H_2O.$$

Diese Reaction ist der von Chlor oder Brom auf Weinalkohol analog, wobei sich Chloral oder Bromal bildet. Da man nun das Aceton als das Aldehyd des Isopropylalkohols ansehen kann, so entspricht das dreifach gebromte Aceton genau dem Bromal.

Dadurch wird der Isopropylalkohol den eigentlichen Alkoholen näher gerückt und von den Kohlenwasserstoffhydraten oder Pseudoalkoholon entfernt, welche, wie Würtz nachgewiesen, von Brom unter Abscheidung von Wasser in Bromüre $C_nH_{2n}Br_2$ umgewandelt werden.

Die Wirkung von Brom auf Isopropyljodür führt zu analogen Schlüssen. Sie geht sehr heftig unter Entwickelung von Bromwasserstoff und Ausscheidung von Jod vor sich. Das Product wird mit verdünnter Kalilauge gewaschen, getrocknet und liefert nach zweimaligem Destilliren Isopropylbromür, welches in bedeutender Menge auftritt, und einen zwischen 130 und 150° siedenden Körper von der Zusammensetzung $C_3H_6Br_2$, von dem es aber wegen mangelnder Substanz noch unentschieden bleiben muss, ob er Propylenbromür oder Brompropylbromür ist.

Aethyljodür wird eben so lebhaft von Brom angegriffen wie Isopropyljodür, aber es entwickelt sich kein Bromwasserstoff, indem Alles in Bromür verwandelt wird und nun zwischen 41 und 50° übergeht. Ebenso erhielt de Luynes bei Behandlung des Butylenhydriodats mit Brom nur Butylenbromür $C_4H_8Br_2$.

Demnach muss der Isopropylalkohol und wahrscheinlich auch die anderen von Ketonen derivirten Alkohole zwischen *die eigentlichen* Alkohole und die Kohlenwasserstoffhydrate *gestellt* werden, da sie den ersteren durch ihr Verhalten

gegen Brom, den letzteren durch die Eigenschaft ähnlich sind, durch Oxydation Aldehyde zu geben, die einer Umwandlung in Säuren (Ketone) nicht fähig sind.

XLI.

Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf Nitrotoluol und Nitronaphtalin.

Von

W. Jaworsky.

(Bullet. de l'acad. de St. Pétersbourg.)

Azoxybenzid und *Azobenzid*, die schon früher von Zinin und Mitscherlich entdeckten Reductionsproducte des Nitrobenzols durch alkoholische Kalilösung standen bis vor Kurzem ziemlich isolirt im Systeme der organischen Chemie. Erst die Darstellung analoger Verbindungen aus der Nitrobenzoësäure durch Strecker und P. Griess, sowie namentlich die von Alexejeff beobachtete glatte Reduction des Nitrobenzols durch Natriumamalgam, haben den obigen Körpern eine festere Stellung und ein erhöhtes Interesse gegeben. Es wurde dadurch wahrscheinlich, dass auch die Homologen und Analogen des Nitrobenzols sich in gleicher Weise verhalten würden und dadurch die Anzahl dieser eigenthümlichen Stickstoffverbindungen vergrössert würde. Meine in Folgendem mitzutheilenden Beobachtungen haben diese Vermuthung bestätigt.

Nitrotoluol wurde in wässrigem Weingeist gelöst und die kalt gehaltene Lösung vorsichtig mit Natriumamalgam versetzt, bis auf 1 Molekül Nitrotoluol 4 Atome Natrium verbraucht waren. Dann wurde die Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert und der Alkohol sowie unzersetztes Nitrotoluol abdestillirt. Im Rückstande blieb eine tiefrothe, halbweiche Masse, die auf dem Filter mit kaltem Alkohol ge-

waschen wurde. Dadurch entfernte man einen öligen Körper und behielt einen krystallinischen Rückstand, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in glänzenden orangegelben Krystallen (Nadeln) erhalten wurde. Dieser Körper ist *Azotoluid* $C_{14}H_{14}N_2$.

Zur Analyse wurde es über Schwefelsäure getrocknet.

1) 0,2392 Grm. gaben 0,6982 CO_2 und 0,1145 HO.

2) 0,1981 Grm. lieferten 24 C.C. Stickstoff bei 19,5° C. und 754,1 Mm. Druck.

	Berechnet.		Gefunden.	
			1.	2.
C_{14}	168	80,0	79,6	—
H_{14}	14	6,6	6,7	—
N_2	28	13,4	—	13,6
	210	100,0		

Azotoluid schmizt bei 137°, und sublimirt unzersetzt in glänzend schillernden Krystallen. Es ist in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, löst sich aber in concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Es ist in heissem Alkohol bedeutend leichter löslich als in kaltem, übrigens erhöht die Gegenwart des obengenannten öligen Körpers die Löslichkeit des Azotoluids in Alkohol um ein Beträchtliches. Die Bildung des Azotoluids erklärt sich durch die Gleichung:

$$2[C_7H_7)NO_2)] - 4O = C_{14}H_{14}N_2.$$

Den Beobachtungen Alexejeff's zufolge ist Azobenzid nicht das unmittelbare Reductionsproduct des Nitrobenzols durch Natriumamalgam. Hierbei entsteht vielmehr zunächst Azoxybenzid, welches erst durch weitere Reduction in Azobenzid übergeht. Es liess sich ein Gleiches beim Nitrotoluol vermuthen. Wenn es mir nun auch nicht gelungen ist, das *Azoxytoluid* in reinem Zustande zu gewinnen, so machen doch meine Versuche die Existenz dieses Körpers äusserst wahrscheinlich.

Schon oben wurde eines öligen Körpers erwähnt, welcher das Azotoluid bei seiner Bildung begleitet und sich durch Alkohol wegwaschen liess; als nun diese alkoholische Flüssigkeit verdunstet wurde, so schied sich die ganze Masse des Oels aus, welches offenbar nichts als *Azoxytoluid* ist. Die Menge desselben schwankt je nach der Quantität des

angewandten Natriumamalgams. Nimmt man z. B. auf 1 Molekül Nitrotoluol 3 Atome Natrium, so erhält man fast nur den öligen Körper; ihn vollkommen rein zu erhalten ist mir übrigens selbst dann nicht gelungen. Durch Destillation lässt er sich zwar von beigemengtem Nitrotoluol befreien, und man bemerkt auch hierbei den constanten Siedepunkt 282° des Azotoluids, aber der Körper erleidet dabei zugleich eine bedeutende Zersetzung. Durch Behandlung mit Lösungsmitteln endlich war es mir unmöglich, ihn von beigemengtem Azotoluid zu befreien. Die Analysen des möglichst gereinigten Azoxytoluids gaben daher Zahlen, welche zwischen $C_{14}H_{14}N_2$ und $C_{14}H_{14}N_2O$ lagen. Das Verhalten des in Rede stehenden Körpers gegen Natriumamalgam hebt übrigens alle Zweifel über die Natur desselben auf. Durch die Wirkung dieses Reagens geht nämlich der ölige Körper leicht in Azotoluid über.

In der Absicht, einen dem Hydrazobenzol und Benzidin homologen Körper darzustellen, löste ich das rohe *Azoxytoluid* in Weingeist, versetzte es mit Ammoniak und sättigte die Lösung mit Schwefelwasserstoff. Durch Erwärmen im Wasserbade unterstützte ich die Einwirkung dieses Gases und erhielt nach dem Erkalten einen festen Körper, der, aus Alkohol umkrystallisirt, Krystalle lieferte, welche sich bei einer vorläufigen Prüfung wie *Hydrazotoluid* verhielten. Ich bin mit dem genaueren Studium dieses Körpers noch beschäftigt.

Nitronaphtalin wird in alkoholischer Lösung ebenfalls sehr leicht von Natriumamalgam angegriffen. Die Flüssigkeit erhitzt sich, wird trübe und dunkel und scheidet eine flockige Masse aus. Nach beendigter Zersetzung leitet man einen Strom Kohlensäure durch die Lösung und erhält dadurch einen dunkelgelben Niederschlag, der wiederholt mit Weingeist ausgekocht wird. Man löst dann den Körper in Chloroform, fällt die filtrirte Lösung mit Alkohol, und erhält nach dem Abfiltriren des Niederschlags und Waschen mit Alkohol *Azoxynaphtalid* $C_{20}H_{14}N_2O$.

1) 0,2744 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,8099 CO_2 und 0,1208 HO.

2) 0,2350 Grm. lieferten 18 C.C. Stickstoff bei 8° und 750 Millim. Druck.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_{20}	240	80,6	80,4	—
H_{14}	14	4,6	4,9	—
N_2	28	9,3	—	9,0
O	16	5,5		
	298	100,0		

Azoxynaphtalid ist ein braungelber amorpher Körper, der sich beim Erhitzen zersetzt. Er zeichnet sich aus durch seine Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie in Wasser, Alkohol, Aether, in verdünnten Säuren und Alkalien und in Schwefelkohlenstoff. Nur in Chloroform ist Azoxynaphtalid mit Leichtigkeit löslich.

Die Unlöslichkeit des Azoxynaphtalids hat mich verhindert, dasselbe einer weiteren Reduction zu unterwerfen.

Diese Versuche habe ich im Laboratorium zu Göttingen unter der Leitung des Hrn. Beilstein ausgeführt.

XLII.

Ueber die Krystallform homologer Körper.

Von

Hjortdahl.

(Mit Abbildungen auf Taf. 1).

Wenn die homologen Radicale der organischen Chemie den Reihen unorganischer Radicale entsprechend betrachtet werden, welche man wegen gleicher chemischer Eigenschaften zusammengestellt hat, so liegt der Gedanke nahe, dass homologe Körper dieselben krystallographischen Beziehungen haben sollten, welche zwischen nahestehenden unorganischen Verbindungen stattfinden. Ein einfacher Vergleich der homologen und der unorganischen Radicale wird zeigen, *ob Isomorphie* sich hierbei nachweisen lässt.

Ueber die Formen homologer Körper giebt es viele

Beobachtungen. Laurent war der Erste, welcher dahingehende zusammenhängende Untersuchungen anstellte. Später kam Nicklès*) zu dem Resultat, dass alle homologen Körper isomorph seien, während Alth**) ein solches nicht erhielt.

Geht man das vorhandene Material durch, so findet man, dass einige homologe Körper offenbar isomorph sind in der gewöhnlichen Ausdehnung dieses Begriffs, bei anderen sind die Formen verschieden, wiewohl nicht so, dass man nicht in den meisten Fällen eine wirkliche Annäherung finden könnte.

Es ist zweifelhaft, wo die Grenzen zu ziehen seien, wenn man die Bedindungen, für die Isomorphie der Körper aufstellt.

Nach der gewöhnlichen Auffassung sind die Grenzen enggezogen, indem man Gleichheit des Axenverhältnisses, vor allem aber des Krystallsystems verlangt.

Allein man hat auch den Isomorphiebegriff weiter zu fassen versucht, und Laurent***) hat bekanntlich Isomorphie in verschiedenen Systemen angenommen. Ihm haben sich Pasteur, Nicklès und andere Chemiker angeschlossen, wogegen die Mehrzahl der eigentlichen Krystallographen, z. B. Frankenheim†), Naumann sich dagegen ausgesprochen. In neuerer Zeit haben sich Marignac††) und, mit gewissen Beschränkungen, Rammelsberg†††) für Laurent's Anschauungen erklärt.

Demnach können Körper isomorph sein, wenn ihre Krystalle sich gleichen im Habitus und den Combinationen, trotz verschiedenen Krystallsystems und bloss annähernder Gleichheit der Axenverhältnisse. Bei dieser Begriffsbestimmung der Isomorphie werden noch mehrere homologen Körper isomorph sein.

*) Compt. rend. 1849, 29. 336.
**) Dies. Journ. 63, 145.
***) C. r. 1848 27. 134.
†) Pogg. Ann. 95, 369.
††) Institut 1857, 364.
†††) Mineralchemie S. 53.

Obschon durchaus abgeneigt, sich Laurent's Auffassung anzuschliessen, will der Verfasser sich doch nicht bestimmt über die Isomorphie dieser Körper aussprechen, da seine Absicht hauptsächlich ist, die Aufmerksamkeit auf die eigentlichen Beziehungen zu lenken, die zwischen der Form von Körpern stattfinden können, die nach der allgemeinen Ansicht nicht isomorph sind.

1) Alth hat eine Reihe von Alaunen dargestellt, welche die Radicale

$$N\begin{cases}C_2H_3\\H_3\end{cases} \quad N\begin{cases}C_4H_5\\H_3\end{cases} \quad N\begin{cases}C_{10}H_{11}\\H_3\end{cases} \quad N\begin{cases}3.C_2H_3\\H\end{cases}$$

enthalten und gleich dem gewöhnlichen Alaun in regulären Oktaëdern krystallisiren.

2) Dasselbe ist der Fall mit Ammoniumplatinchlorid und Trimethylammoniumplatinchlorid, wahrscheinlich auch der Teträthylverbindung und sicherlich einer ganzen Anzahl anderer Platindoppelsalze organischer Basen.

3) Ebenso folgende mit Platinsalmiak isomorphe Körper:

$$P(C_4H_5)_4Cl + PtCl_2 \text{ und}$$

$$P\begin{matrix}(C_4H_5)_3\\C_2H_3\end{matrix}\Big\}Cl + PtCl_2, \text{ Sella.}$$

Auch könnten hier genannt werden:

$$N_{2.C_4H_5}\begin{matrix}H_2\\\end{matrix}\Big\}Cl + PtCl_2, \text{ Schabus,}$$

$$P\begin{matrix}3.C_4H_5\\C_4H_4Br\end{matrix}\Big\}Cl + PtCl_2, \text{ Sella.}$$

Diese sind isomorph.

4) Sella untersuchte folgende von Hofmann dargestellte Verbindungen:

$$[C_4H_4Br.(C_4H_5)_3]P.Br.$$
$$[C_4H_4Br.(C_2H_3)_3]P.Br.$$

Die erste ist isomorph mit $NH_4.Cl$; die nach einer Richtung stark verlängerten Krystalle erinnern an ähnliche von Marx*) beschriebene Salmiakkrystalle. Die zweite Verbindung hingegen krystallisirt rhombisch, isomorph mit Chlorblei.

---

*) Schweigg. Journ. 54.

Rammelsberg und Sella*) nehmen deshalb eine Heteromorphie an und bemerken: Viele reguläre Körper sind dimorph, und ihre zweite Form ist ein Rhomboëder; so hat man unter den einfachen Haloidsalzen neben regulären auch rhomboëdrische (AgI; $P.(C_4H_5)_4I$) und rhombische

$$(PbI;\ PC_4H_4Br\{3.C_2H_3\}Br)$$

Wenn man auf diese Weise Analogien mit einer gleichen isomorphen und heteromorphen Gruppe feststellt, so fällt viel von der anfänglichen Nichtübereinstimmung fort.

Ausserdem muss man auf eine gewisse Uebereinstimmung zwischen der rhombischen Form der Methylverbindung und dem Granatoëder der Aethylverbindung aufmerksam sein. Bringt man jene in die mit dem Granatoëder homologe Stellung, so ist auch sie nach derselben Richtung wie letzteres verlängert. Auch zeigt die unregelmässige Ausbildung beider besondere Aehnlichkeit. Die Flächen der rhombischen Form und die entsprechenden der regulären sind:

100	010	211	Sella
$\infty \breve{P} \infty$	$\infty \bar{P} \infty$	2 P 2	Naumann

Winkel:

100 : 010 =	90°	0′ bei ∞ O =	90°
211 : 010 =	60	56	60
211 : $2\bar{1}1$ =	58	7	60
211 : $\bar{2}11$ =	94	39	90

5) $C_4H_4(C_4H_5)_3\{(C_4H_5)_3\}I_2$ und $C_4H_4\{(C_2H_3)_3P\}I_2$ Sella

Das erste ist rhombisch, das zweite monoklinisch.

6) C_2S_2, $C_4H_5.H_2$, $C_4H_5.C_6H_5$ } NP Sella

und Thiosinamin C_2S_2, H_2, $H.C_6H_5$ } N_2 Schabus

sind isomorph.

*) Pogg. Ann. 114, 402.

7) $C_4H_4 \begin{matrix}(C_4H_5)_3P\\H_3N\end{matrix}\Big\} Cl_2 + 2.PtCl_2$ Rhombisch

$C_4H_4 \begin{matrix}(C_4H_5)_3P\\C_4H_5.H_2N\end{matrix}\Big\} Cl_2 + 2.PtCl_2$ Monoklinisch.

8) Folgende Hyperjodide von Ammoniumbasen:

a) $N(C_4H_5)_4I_3$ b) $N(C_2H_3)_4I_3$

c) $N(C_2H_3)_4\begin{cases}I\\Cl_2\end{cases}$

d) $N\begin{matrix}C_4H_5\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\Big\} I_3$ e) $N\begin{matrix}(C_2H_3)_3\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\Big\} I_3$

a und c sind quadratisch und isomorph, die übrigen rhombisch. Vielleicht herrscht hier Dimorphie. Von den drei rhombischen Verbindungen ist d unvollständig untersucht, kann daher noch nicht mit in Betracht gezogen werden. Das Axenverhältniss der beiden andern ist:

a: b: c: für e = 0,518: 1: 0,774

„ b = 0,592: 1: 0,711

Sie zeigen dieselben Flächen, nämlich a, b, p, q, $\frac{q}{2}$, und die Zone bq zeigt nahe dieselben Winkel:

	e.	b
q: b =	123° 54′	125° 28′
$\frac{q}{2}$: b =	108 30	109 34
q: q =	112 24	109 4

Stumpfe Endkante des Hauptoktaëders

= 133° 22′ 131° 2′

9) Wir kennen ferner folgende Pentajodide:

$N(C_2H_3)_4I_5$ und $N\begin{matrix}(C_2H_3)_3\\C_4H_5\end{matrix}\Big\} I_5$

(Schabus). Das erste ist monoklinisch, sehr genau untersucht; bei dem anderen angeblich quadratischen ist blos ein Winkel gemessen: oP: P = 141°; derselbe Winkel der monoklinen Krystalle ist = 143° 30′, und das Verhältniss der drei Axen

0,99: 1: 0,66

1,00: 1: 0,57

Solche Uebereinstimmungen können nicht Zufall sein, und derartige Körper sind, wenn auch nicht isomorph, jedenfalls

gleich den beiden rhombischen Trijodiden von nahe gleicher Form. Man könnte hier an Heteromorphie denken; jedenfalls ist es keine vereinzelte Thatsache, dass die beiden Formen dimorpher Körper eine gewisse Uebereinstimmung besitzen.*)

10) a.) $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_4H_5Ba\end{matrix}\right\}O_4 + 2.$ aq. und b.) $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_2H_3Ba\end{matrix}\right\}O_4 + 2.$ aq.

(Schabus)

Beide krystallisiren monoklinisch, es ist a:b:c

bei a = 1,1897: 1: 1,2153
b = 2,3147: 1: 1,2137

und können beide als isomorph betrachtet werden.

11) Aus der Reihe der Ameisensäure kennt man nur wenig krystallographisch bestimmte Salze, und bei einigen derselben weichen die Angaben ab. Eine Isomorphie dürfte beim essigsauren Lithion (Schabus) und dem ameisensauren Lithion (Handl) stattfinden, wiewohl ersteres nur unvollständig bekannt ist. Beide sind rhombisch; a : b ist beim essigsauren Salz = 0,626 : 1, beim ameisensauren = 0,65 : 1, und ∞ P ist = 64° 6′ und 66° 8′.

12) Essigsaures Kupferoxyd (Brooke, Bernhardi, Schabus) und propionsaures Kupferoxyd (Schabus). Beide sind monoklinisch mit gleichen Combinationen und ihre Dimensionen = 1,532 : 1 : 0,811
= 0,874 : 1 : 0,886
Ihre Isomorphie ist demnach zweifelhaft.

Das essigsaure ist nach Laurent isomorph mit dem buttersauren, aber nach Schabus gehören ihre Formen verschiedenen Systemen an, wiewohl sie manche Aehnlichkeit zeigen.

13) 14) Propionsaures Kupferoxyd = $C_6H_5CuO_4 + HO$
Buttersaures „ = $C_8H_7CuO_4 + HO$
Valeriansaures „ = $C_{10}H_9CuO_4 + HO$

Laurent zuerst gab an, dass das essigsaure mit 1 At.

*) Pasteur Ann. Chim. Phys. 3. Sér. 23, 267. Liebig u. Kopp Jahresber. 1847. 48. S. 35.

Wasser isomorph wäre mit dem buttersauren mit 2 At. Wasser. Nach Lias*) haben beide jedoch gleichen Wassergehalt. Nicklès**) führte das propionsaure, essigsaure und buttersaure Kupferoxyd mit gleichen Mengen Wasser an, und ihre Formen, wenn auch nicht gleich, doch in gewissem Grade als ähnlich. Diesen Angaben widersprach jedoch Alth,***) der auch das valeriansaure Kupferoxyd darstellte, dessen Form Schabus beschrieb. Alth findet das buttersaure triklinisch, so dass es mit den monoklinischen essig- und propionsauren Salzen nicht isomorph sein könne. Das valeriansaure ist auch nach ihm nicht isomorph mit dem propionsauren, wiewohl beide monoklinisch sind. Nicklès†) welcher die Isomorphie homologer Körper als erwiesen betrachtet, sucht diese Abweichungen als bloss scheinbar zu erklären, indem er verschiedene isomere Säuren in der Reihe annimmt, und behauptet, dass die Propionsäure von Alth von seiner Metacetonsäure verschieden sei, und einzelne Winkel des von ihm 1849 beschriebenen Salzes anführt.

Bei den folgenden Betrachtungen über die Formen dieser Salze legen wir die Messungen von Schabus zu Grunde. Fig. 1—5 Taf. 1 sind die Horizontalprojectionen dieser Salze, wobei 4 und 5 (für das butter- und valeriansaure) in anderer Stellung, als die von Schabus gewählte, genommen sind. Fig. 1, 4 und 5 gleichen sich. Schabus hat die beiden letzteren in Beziehung zum propionsauren, wie Fig. 2 und 3 gestellt, nicht wie Fig. 4 und 5, aus dem Grunde, weil die schiefe Axe beim valeriansauren an dem stumpfen Prismenwinkel, beim buttersauren an dem spitzen liegt. Neben diesem allerdings wesentlichen Unterschied zeigen die Combinationen grosse Aehnlichkeit.

Die Fig. 1, 4 und 5 ergeben eine allmähliche Abnahme des Prismenwinkels (∞P):

*) C. rend. **27**, 321; dies. Journ. **46**, 118.
) C. rend. **29, 336.
***) Dies. Journ. **63**, 145.
†) Ann. Chim. Ph. 3 Sér. **43**, 117.

	a : p.
$C_6H_5CuO_4 + HO = 82°\ 8'$	$138°\ 56'$
$C_8H_7CuO_4 + HO = 72\ 27$	$144\ 41$ / $142\ 52$
$C_{10}H_9CuO_4 + HO = 64\ 30$	$147\ 15$

Man sieht, dass bei dem buttersauren Salz, die Länge der Axe a gegen b etwas verrückt ist, und diess Salz also triklinisch krystallisirt.

Wenn man in dem Horizontalschnitt Schabus' Axe a (Fig. 2 und 3) oder die Axe b in Fig. 4 und 5 als Einheit nimmt, so ist a: b: c bei dem Salze von:

$C_6H_5 = 0{,}8739 : 1 : 0{,}8860$
$C_8H_7 = 0{,}6089 : 1 : 1{,}1562$
$C_{10}H_9 = 0{,}5349 : 1 : 1{,}0695$

Wir finden dann eine Annährung in den Axenverhältnissen, und insbesondere bei den beiden ersten die entsprechende Axe a genau ebenso abnehmen, wie c zunimmt.

Es fehlt aber an den nöthigen Bestimmungen, um zu sehen, ob diess in Beziehung zum Atomvolum stehe. Jedenfalls ist diese Ab- und Zunahme der Dimensionen ein Umstand, den man oft bei isomorphen Körpern wiederfindet.

Das butter- und valeriansaure Kupferoxyd könnte man vielleicht als isomorph betrachten, ungeachtet sie in verschiedenen Systemen krystallisiren. Eine solche Isomorphie (Paramorphismus Laurent) ist aber bloss wahrscheinlich, nicht sicher.

Was fest steht, ist, dass beide Körper trotz verschiedenen Krystallsystems manche Aehnlichkeit haben. Die Beziehnng des propion- und buttersauren Salzes wird weiterhin besprochen werden.

15) Oxalsaures Aethylamin und oxalsaures Methylamin sollen nach Laurent*) isomorph sein.

16) Cyanursaures Methyl und cyanursaures Aethyl wären nach Nicklès**) paramorph, d. h. isomorph im weiteren Sinne.

Jenes soll hexagonal sein, letzteres in sechsseitigen rhombischen Prismen von nahe 120° krystallisiren. (Nach

*) *Méthode d. Chim. p. 168.*
**) *C. rend. 29, 836.*

Rammelsberg's Messungen, (kryst. Chem. Suppl. S. 207.) ist der Prismenwinkel beider = 128° 0′. Diese Isomorphie ist mithin sehr unsicher.

17) Hippursäure $C_{18}H_9NO_6$
Tolursäure $C_{20}H_{11}NO_6$

Beide krystallisiren rhombisch, und es ist a : b : c =

0,8391 : 1 : 0,8616
0,7455 : 1 : 0,4641

2 c des letzten wäre = 0,9282. Die Isomorphie ist folglich zweifelhaft.

Stellt man die angeführten Beobachtungen zusammen, so ergiebt sich:

a) Isomorphie findet statt in den Fällen Nr. 1, 2, 3, 6, und bei den beiden quadratischen Trijodiden unter 8.

b) Sie ist wahrscheinlich bei 10 und 11.

c) Sie ist unsicher bei 12, 15, 16, 17.

d) Offenbare Aehnlichkeit der Form, wenn nicht Isomorphie (in dem gewöhnlichen Sinne) findet statt in Nr. 4, 8 (die beiden rhombischen Trijodide), 9, 13, 14.

e) Weder Isomorphie noch Formenähnlichkeit findet statt in 5 und 7.

Es bleibt noch das Verhältniss zwischen dem propion- und buttersauren Kupferoxyd zu besprechen.

Die Krystalle zeigen Uebereinstimmung in der Horizontalzone, nicht aber in der Verticalzone. Diese (Fig. 1 u. 4) sich mehrfach wiederholende Erscheinung wollen wir *partielle Isomorphie* nennen.

Laurent und Nicklès fanden, dass beide Salze in gewissen Winkeln übereinstimmen, in anderen nicht, und nannten diess Hemimorphie, welcher Name jedoch längst etwas anderes bezeichnet.

Sie unterschieden diese partielle Isomorphie bei Körpern von gleicher und bei solchen von blos ähnlicher Constitution, und legten besondern Werth auf diesen letzten Fall, indem sie hervorhoben, dass in einer Reihe analoger Verbindungen (Salze derselben Säure u. s. w.) die Gleichheit

in der Zusammensetzung sich in der Gleichheit der Form nach gewissen Richtungen zeigt, während die Ungleichheit in der Zusammensetzung durch die der Form nach anderen Richtungen repräsentirt wird. Nicklès*) hob insbesondere bei den organischen Verbindungen die „*persistence*" hervor vermöge deren eine Basis oder eine Säure ihre Form allen ihren Verbindungen aufpräge.

Diess ist jedoch nicht begründet. Als Beispiel führt Nicklès blos einige organische Barytsalze mit verschiedenem Wassergehalt an. Selbst wenn diese hemimorph wären — Kopp weist darauf hin, dass Nicklès Angaben betreffs $C_4H_3BaO_4 + 3.HO$ von denen Brooke's abweichen — so kann man diess für zufällig halten, da so viele andere Reihen solcher Körper, die man sicher kennt, ein solches Verhalten nicht zeigen.**) Ferner ist die behauptete Hemimorphie in mehren Fällen factisch nicht vorhanden. Laurent führt als Beleg zu dieser Theorie Pasteur's Behauptung an, dass alle weinsauren Salze — ohne Rücksicht auf Basis und Wassergehalt — verticale Prismen (∞P) von etwa 100° und 80° haben. Geht man aber die Formen dieser Salze durch, so sieht man, dass diese Winkel von 51° und 129° bis 90° und 90° variiren.

Diese Beispiele genügen, um zu zeigen, dass Laurent's und Nicklès' Auffassung der partiellen Isomorphie gegen welche übrigens Kopp†) schon gegründete Einwürfe machte, der Berechtigung ermangelt.

Mehrere Fällen partieller Isomorphie sind blos scheinbar. Mit einer Aenderung in der Wahl der Grundform lassen sie sich zuweilen auf gewöhnliche Isomorphie zurückführen, in anderen Fällen kann man auf diese Art die partielle Isomorphie nicht aufheben, und sie muss dann als eine Thatsache stehen bleiben.

---

*) Compt. rend. 27, 611.

**) z. B. $\dot{C}a\ddot{S} + 2$ aq. und $\dot{F}e\ddot{S} + 2$. aq. — $\dot{M}n\ddot{S} + 4$. aq. und $\dot{F}e\ddot{S} + 4$. aq. — Die Sulfate von $\dot{M}n$, $\dot{F}e$, $\dot{C}u$ mit 5. aq. — $\dot{F}e\ddot{S} + 7$. aq. $\dot{C}o\ddot{S} + 7$. aq. — Die Sulfate von $\dot{M}g$,$\dot{F}e$,$\dot{Z}n$ mit 7. aq.

†) *Jahresbericht 1849.* 19.

Vielleicht liessen sich mehrere Beispiele auffinden*). Ausser dem Fall des propion- und buttersauren Kupferoxyds zeigen partielle Isomorphie $\dot{M}g\ddot{S} + 7.aq$ und $\dot{F}e\ddot{S} + 7$ aq.**)

Stellt man die Bittersalzkrystalle so, dass man die Axe c und a vertauscht, a als Hauptaxe betrachtet, so wird sein b: 2 c: ∞ a = q^2; zu a: b: ∞ c = p; a: ∞ b: ∞ c = b und a: c: ∞ b = r ihre Stelle behalten. Man hat dann

	Bittersalz	Eisenvitriol	
p: p an a =	82° 24′	82° 36′	
p: b =	138 48	138 42	
c: r =	119 58	118 40	(c: r′)
$0^{\frac{1}{2}}$: p =	154 27	155 10	(o: p)

Diess kann doch nicht zufällig sein.

Wahrscheinlich ist diese partielle Isomorphie eine unter unbekannten äusseren Umständen entstandene eigenthümliche Formentwickelung.

Nach einem Rückblick auf die im Vorhergehenden mitgetheilten Resultate muss man sagen, dass Isomorphie (im gewöhnlichen Sinn) bei homologen Körpern mit Sicherheit nicht angenommen werden kann. Dagegen kann man sagen, dass wenn dieselben nicht isomorph sind, sie mit wenig Ausnahme bemerkenswerthe Beziehungen, hinsichts ihrer Formen haben. Diese Beziehungen können vielleicht theilweise als Isomorphie im weiteren Sinn (Paramorphie) aufgefasst werden, während wir in der partiellen Isomorphie andere Beziehungen dieser Art nachzuweisen gesucht haben.

*) Nach Laurent ist oxalsaures Aethylamin hemimorph mit oxalsaurem Ammoniak. Diese sowie Nicklès' Angaben bedürfen weiterer Untersuchungen.

**) Letzteres ist bekanntlich dimorph (Tauviscit Volger).

XLIII.

Ueber die Cerit- und Gadolinitmetalle.

Von

M. Delafontaine.

(Im Auszuge aus Bibliotheque Universelle et Revue Suisse, t. XXI. October 1864, t. XXII. Januar 1865.)

I. Ueber das Erbium und sein Oxyd.

Nach einer kurzen geschichtlichen Einleitung über beide Mineralien und ihre Bestandtheile wendet sich der Verfasser zuerst zu den Gadolinitmetallen und speciell zum Erbiumoxyd. Zur Trennung der verschiedenen Körper wandte er das von Berzelius angegebene Verfahren an. Nachdem er das Gemenge von Kalk, Magnesia, Cer- und Beryllerde befreit, wurde es in Salpetersäure aufgelöst, das Filtrat mit etwas Schwefelsäure versetzt, auf $70^0 - 80^0$ erhitzt, und nun tropfenweise eine kaltgesättigte Lösung von saurem oxalsauren Kali zugefügt, bis der entstehende Niederschlag trotz des Umrührens blieb. Nach einigen Tagen hatte sich am Boden und den vom Glastabe berührten Theilen der Wandungen der Gefässe ein krystallinischer, aus oxalsauren Kali-Yttererden bestehender Niederschlag abgesetzt, der auf ein Filter gebracht wurde.

Fünfzehnmal wurde das Verfahren wiederholt, alle Niederschläge gaben nach dem Glühen ein gelbes Pulver, aus dem man durch Wasser kohlensaures Kali ausziehen konnte.

Erst die nun sich bildenden weniger krystallinischen Niederschläge kaum von röthlicher Farbe gaben nach dem Glühen einen fast farblosen Rückstand. Nach Maassgabe ihrer Farbenintensität wurden die ersteren Niederschläge in zwei Partien wie folgt behandelt.

Aus dem weniger gefärbten Theil wurde durch wiederholte theilweise Fällungen der grösste Theil des Erbiumoxydes getrennt, mit dem anderen Theil vereinigt, und das

Ganze zu einer verdünnten neutralen salpetersauren Lösung gemacht, in welcher das Erbium vorherrschte. Auf Zusatz einer zur Sättigung hinreichenden Menge gepulverten schwefelsauren Kalis schied sich ein Kali-Erbiumoxyddoppelsalz aus, welches in reinem kochenden Wasser löslich, bei Ueberschuss von schwefelsaurem Kali hingegen unlöslich war. Um einer grösseren Reinheit sicher zu sein, wurde das Salz von neuem aufgelöst und nochmals gefällt. Das unreine Terbiumoxyd wurde einstweilen mit überschüssigem Kali ausgefällt.

Das Erbiumoxyd hat fast alle die ihm von Mosander zugeschriebenen Eigenschaften.

In der Kälte durch überschüssiges Alkali gefällt, bildet es ein weisses gelatinirendes Hydrat, das sich auf dem Filter gut auswaschen lässt, in Berührung mit der Luft nicht gelb wird, wohl aber stark Kohlensäure anzieht. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren und bildet damit theils farblose, theils blass amethystfarbige Salze; concentrirte Salpetersäure, mit überschüssigem Hydrat behandelt, liefert ein gelbes basisches Salz, welches sich auf Zusatz von Wasser und Säure entfärbt. Das neutrale Nitrat, vorsichtig zur Trockne verdampft, stellt eine weisse wenig zerfliessliche Masse dar, die bei höherer Temperatur zu einem gelblichen Glase schmilzt. Dieses wird mitunter ohne äussere Veränderung fest, besonders wenn es langsam und ruhig erkaltet, berührt man dann leicht die Oberfläche der Masse, oder bloss die äussere Bodenwand, so bekommt sie Risse, wird weiss und nimmt eine strahlige Structur an. Bei höherer Temperatur zersetzt sich das Nitrat, zuerst zu einem basischen dunkel rothgelben Salze und endlich zu reinem Oxyd. Das basische Salz bildet sich auch, wenn man die neutrale Verbindung mit reinem Ammoniak in der Wärme versetzt. Bis zum Rothglühen erhitzt, verliert das Hydrat sein Wasser, wird dunkelgelb, oft in Orange spielend, bäckt zu schweren Stücken zusammen und löst sich nur noch schwierig ohne Rückstand, doch mit Entbindung von etwas Sauerstoffgas auf. Das durch Glühen des Oxalats erhaltene Oxyd ist viel feiner zertheilt und ähnelt in der Farbe sehr dem reinen Ceroxyduloxyd. Bei längerem star-

ken Erhitzen unter Luftabschluss wird, unter Freiwerden von etwas Sauerstoff, die Verbindung weiss, ähnlich wie das Didymoxyd. Von Kali wird es nicht gelöst, in der Wärme zersetzt es Ammoniakverbindungen.

Der Verfasser lässt nun mehrere zum Vergleich angestellte Analysen der Sulfate der drei Körper folgen, von welchen freilich das Terbiumsalz nicht ganz rein war. Die Krystalle zeigten nach Marignac vollkommnen Isomorphismus unter einander sowohl, wie mit dem schwefelsauren Didym. Ihre Formel ist $(RO, SO_3)_3 + 8aq.$ Das feingepulverte, gut ausgewaschene und bei 240° getrocknete Salz wurde in kaltem Wasser rasch gelöst, mit neutralem oxalsauren Ammoniak (statt eines Alkalis, um die Bildung basischer Salze zu vermeiden) gefällt, und nach Zusatz einiger Tropfen Chlorammonium, zur Vermeidung des Trübe-Durchlaufens, filtrit.

Bei Anwendung von Wärme erhält man zwar einen krystallinischen Niederschlag, der sich aber theilweise nur langsam und sehr fest an den Gefässwänden absetzt. Am leichtesten läuft die oxalsaure Yttererde trübe durchs Filter. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde der Niederschlag stark geglüht, unter Abschluss der Luft abgekühlt und rasch gewogen. Folgendes sind die Resultate:

Erbiumsulfat Mittel aus 5 Versuchen.		Terbiumsulfat Mittel aus 3 Versuchen.		Yttriumsulfat Mittel aus 3 Versuchen.	
Erbiumoxyd	42,59	Terbiumoxyd	41,65	Yttriumoxyd	38,62
Wasser	21,42	Wasser	21,69	Wasser	22,78
Atomgewicht	596		571 *)		500

Zusammensetzung der Sulfate.

	Ber.	Gef.		Ber.	Gef.		Ber.	Gef.
3.ErO =	1788	42,69	42,59	3.TeO = 1713	41,65	41,65	3.YO 1500	38,46	38,62
$3.SO_3$ =	1500	35,82		$3.SO_3$ = 1500	36,47		$3.SO_3$ 1500	38,46	
8. aq. =	900	21,49	41,42	8. aq = 900	21,88	21,69	8. aq. 900	23,08	22,78
	4188	100,00		4113	100,00		3900	100,00	

Das Atomgewicht des Erbiums wäre also 596, für die Genauigkeit seiner Analysen steht der Verfasser ein, es wäre also nur noch der Einwurf, dasselbe könne ein Gemeng von Yttererde und Cer oder Didym sein, zu widerlegen.

Vor dem Löthrohr giebt sowohl Yttererde wie Erbiumoxyd mit Phosphorsalz oder Borax in beiden Flammen eine durchsichtige farblose Perle, bei Gegenwart von Cer wird

*) Neuere Versuche ergaben ein etwas geringeres Atomgewicht.

die Perle in der Oxydationsflamme trübe, dunkelgelb und beim Erkalten fast wieder farblos. Mit Didym gemengt wird die Phosphorsalzperle in der Reductionsflamme trübe und farblos, aber beim Erkalten durchsichtig und blass amethystfarben. Die schwefelsaure Kali-Yttererde löst sich in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali, die Cer- und Didymsalze sind unlöslich, folglich kann das schwefelsaure Kali nur das erste aus einem Gemeng aller drei ausziehen. Ein Yttersalz mit der geringsten Spur Cer verunreinigt, giebt mit Kali eine weisse, an der Luft gelbwerdende Gallert, die sich nach dem Glühen in nicht zu verdünnten Säuren, zu einer rothgelben Flüssigkeit löst, das Erbiumoxydhydrat sowie seine Lösungen sind und bleiben farblos. Das basische Erbiumnitrat ist, auf nassem Wege bereitet, gelb, die entsprechende Didymverbindung unveränderlich grau. Ein Gemenge von Lanthan und Yttererde bleibt stets weiss. Didymhaltige Yttererde wird durch mässiges Glühen hellbraun, das Erbiumoxyd ist gelb. Diese Eigenschaften lassen es dem Verfasser gerechtfertigt erscheinen, die Existenz des Erbiums als eines eigenthümlichen Körpers anzunehmen.

Gegenüber der von Popp in den Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. **131**, p. 179, neuerdings veröffentlichten Arbeit über denselben Gegenstand, in welcher er die Identität des Erbiumoxydes mit den Ceritoxyden nachweisen zu können glaubt, bleibt der Verfasser bei seiner Ansicht stehen, und verweisst auch schliesslich die von Popp für die Yttererde aufgestellten an und für sich ganz richtigen Absorptionsstreifen an das Erbiumoxyd. (Siehe unten).

II. Terbiumoxyd.

Bei der Darstellung des Erbiumoxyes bleibt stets noch etwas davon in dem Rückstande; erneuerte partielle Fällungen, Wiederauflösen in schwachen Säuren und endlich Anwendung von schwefelsaurem Kali können es, wenigstens zum grössten Theil (bis auf $\frac{4}{1000}$) wegschaffen. Die von Deville und Damour für die Bestimmung des Lanthans und Didyms im Parisit in Anwendung gebrachte Methode bewährte sich für die Gadolinitmetalle nicht so gut wie die alte, doch ist sie dafür viel weniger zeitraubend. Hat man das Gemenge von Terbium und Yttererde auf irgend eine

Weise isolirt und in Säure gelöst, so giebt es mit doppeltoxalsaurem Kali einen in verdünnter Schwefelsäure nur ungleichmässig löslichen Niederschlag, der leichter lösliche Theil enthält die Yttererde, der schwerlösliche das Terbiumoxyd. Durch öfter wiederholte partielle Fällungen beider Theile gelingt es endlich beide Erden soweit von einander zu trennen, um ihre Eigenschaften studiren zu können.

Das Terbiumoxydhydrat bildet einen weissen, bei heftigem Glühen gelb werdenden, gallertartigen Niederschlag. Im wasserfreien Zustande verhält es sich wie das Erbiumoxyd, und ist die gelbe Farbe keineswegs einer geringen nicht wohl zu entfernenden Menge von Erbiumoxyd beizumessen, sondern dieselbe ist dem Terbiumoxyd eigenthümlich. Bis zum Weissglühen erhitzt wird die Masse milchweiss. Die Salze sind gewöhnlich rothviolet. Das Nitrat ist roth, und behält seine Farbe bis zur Zersetzung, bei einer Hitze von 500° bei, wo sich ein basisches Salz bildet, während bei noch höherer Temperatur alle Säure fortgeht. Im Spectroskop zeigen nicht zu verdünnte Lösungen von Terbiumsalzen zwei gleich starke Absorptionsstreifen, den einen bei D und den andern im grünen Theil des Spectrums, sie stimmen in der Lage mit zwei Streifen des Didymspectrums überein, sind aber nicht so breit wie diese. (S. unten). Selbst nach starkem Erhitzen verbindet sich das Erbiumoxyd leicht mit Säuren, und bildet damit süsslich und adstringirend schmeckende Salze; schon in der Kälte treibt es das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus.

Wie weit sich die Yttererde vom Terbiumoxyd trennen lässt, ist nicht leicht zu sagen: lässt man die mit Schwefelsäure versetzte Lösung sehr langsam abdampfen so nimmt das Atomgewicht der sich nacheinander ausscheidenden Krystalle nach und nach ab, bis sie zuletzt aus fast ganz reinem Yttererdesulfat bestehen. Im Obigen ist ein Terbiumoxyd beschrieben, dessen Sulfat in drei fractionirten Krystallisationen dieselbe Zusammensetzung zeigte.

Die Farbe des Terbiumoxyds erinnert an die des Ceroxyduloxyds, es ist aber viel leichter selbst in verdünnten Säuren löslich und unterscheidet sich ausserdem noch durch

die Löthrohrreactionen, die Farbe der Salze, das Atomgewicht und das Absorptionsspectrum von den Cerverbindungen. Dem Didym steht es wegen der Farbe seiner Salze und wegen der Absorptionsstreifen nahe, von welchen letzteren jedoch sieben für das Didym sehr charakteristische fehlen, ausserdem ist das Aequivalent ein anderes. Mit dem Erbium kann es leicht verwechselt werden, nur in den Spectren ist ein gutes Unterscheidungsmittel vorhanden.

Nach Mosander's Ansicht musste das reine Terbiumoxyd vollkommen weiss aussehen, er scheint es aber selbst stets gelb erhalten zu haben; als eine specielle Eigenschaft des Terbiumoxyds giebt er das Effloresciren des Sulfates bei 50° an. Der Verfasser hat nie darin einen Unterschied von der Yttererde gefunden.

III. Yttererde.

Die Yttererde ist die kräftigste der drei Basen, in vollkommen reinem Zustande ist sie, wasserhaltig sowohl als wasserfrei, vollkommen weiss und verhält sich auch im Uebrigen vollkommen den beiden andern gleich, bis auf den Umstand, dass sie kein Absorptionsspectrum giebt. Vom Lanthanoxyd, mit dem sie die weisse Farbe gemein hat, lässt sie sich durch die Krystallform und die procentische Zusammensetzung des Sulfats unterscheiden, ausserdem ist die schwefelsaure Kali-Yttererde in reinem Wasser sowohl, wie in einer Lösung von schwefelsaurem Kali löslich, das Lanthansalz hingegen nicht.

IV. Bestimmung der Gadoliniterden.

Bei der Bestimmung der schwefelsauren Kalidoppelsalze der Erden verfährt man am besten so, dass man die Erden mit Kali unter Beobachtung sämmtlicher von Rose in seinem Lehrbuch der analytischen Chemie angegebenen Vorsichtsmaassregeln fällt. Hat man es nur mit einer einfachen oder mit einer Ammoniakverbindung zu thun, so wendet man besser oxalsaures Ammoniak an, wobei wegen der Löslichkeit der oxalsauren Erden in Säuren die Flüssigkeiten möglichst neutral sein müssen. Das Trübe-Durchlaufen des Niederschlags, der sich sonst sehr leicht behandeln lässt,

verhindert man durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniaknitrat oder Salmiak.

Das Glühen muss in offenen Tiegeln vorgenommen werden, um die Bildung von Kohleverbindungen zu verhindern, erst wenn die Masse weiss oder gelb geworden, setzt man den Deckel auf und giebt eine grössere Hitze, um die letzten Spuren Kohlensäure zu vertreiben. Bei ganz genauen Versuchen muss auch noch die geringe Menge überschüssigen Sauerstoffs durch Glühen in einem Wasserstoffstrome entfernt werden. Die Resultate sind dann von der äussersten Genauigkeit.

V. Absorptionsspectren des Didyms, Erbiums und Terbiums.

Eine sehr verdünnte Lösung von Didymnitrat giebt bei einer Schicht von 7—8 Centim. Dicke drei schwarze wenig scharfe Streifen, diese fallen mit denen des Terbiums zusammen, während aber das letztere bei keinem Concentrationsgrade mehr Linien zeigt und die vorhandenen nur etwas breiter und schwärzer werden, so entstehen beim Didym mit zunehmender Concentration noch vier weitere Streifen und die vorhandenen werden viel intensiver; sie bilden dann das gewöhnliche Didymspectrum. Bei noch stärkerer Concentration erscheinen noch zwei weitere Linien und ausserdem im Violet eine oder zwei schwer zu erkennende. Das Erbium giebt für gewöhnlich fünf, in syrupdicker Lösung acht Streifen, von denen Er a bei zunehmender Verdünnung am längsten sichtbar bleibt.

Das Terbium giebt drei Streifen, deren dritter Tr c schwer zu bestimmen ist. Für Na = 27, Liα = 10 und Tl = 43 ergiebt sich:

Di		Tr		Er	
h	= 9	a	= 30—32	f	= 9
i	= 19	b	= 48—50	d	= 14
a	= 28—32	c	= 85—89	g	= 16
b	= 48—50			h	= 42
d	= 54—55			e	= 44
e	= 66—67			a	= 48—50
g	= 70			b	= 65
f	= 73—75			c	= 85—90
c	= 85—91				

VI. Ueber die Kohleverbindungen der Cer- und Yttermetalle.

Erhitzt man in einem geschlossenen Tiegel oder besser in einer Röhre im Wasserstoffstrom oxalsaures oder ameisensaures Cer, so erhält man ein schwarzgraues Pulver, das sich, noch warm auf Papier an die Luft gebracht, von selbst entzündet und wie Feuerschwamm fortglimmt. Nach dem Erkalten bleibt es unverändert. Mit verdünnter Salzsäure behandelt entwickeln sich langsam kleine geruchlose Gasblasen, und nach mehreren Tagen findet sich in der Flüssigkeit Cerchlorid und auf dem Boden des Gefässes ein schwarzer, dichter, selbst von starken, heissen Säuren schwer zersetzbarer Rückstand von der Zusammensetzung CeC_2, wobei aber stets noch ein 4—5 p.C. betragender Ueberschuss an Kohlenstoff vorhanden ist. Dieser Körper ist keineswegs neu, bereits Mosander hat ihn gekannt und ihn genau analysirt, Göbel und neuerdings Popp haben ihn als Cermetall beschrieben. Die entsprechenden Lanthan- und Didymverbindungen sind auf gleiche Weise zu erhalten.

XLIV.

Ueber Unterniobverbindungen.

Von

C. Marignac.

(Compt. rend. t. 60, p. 234.)

Trotz der grossen Arbeit von H. Rose über die Niobverbindungen ist über dieselben noch Vieles unklar; so kann besonders seine Annahme, als seien die Unterniobsäure und Niobsäure in die Gruppe der Sesquioxyde und Bioxyde zu stellen wohl kaum für mehr als eine mögliche Hypothese gelten, Thatsachen dafür fehlen wenigstens ganz. Weiter verträgt sich das von ihm aus dem Niobchlorid zu 97,6 (H = 1, O = 16) gefundene Atomgewicht keineswegs mit dem aus dem Unterniobchlorür erhaltenen, und ausserdem

scheint aus seinen Arbeiten über die Salze der Niobsäure und Unterniobsäure hervorzugehen, dass die Säuren, gleich der Kieselsäure und Zinnsäure mit den Basen sich in ziemlich schwankenden Verhältnissen verbinden können, so dass aus den Salzen eine genauere Kenntniss der molekularen Zusammensetzung nicht zu erlangen ist.

Frühere Untersuchungen haben mir gezeigt, dass in solchen Fällen die Untersuchung der betreffenden Doppelfluorüre eben so gute und genaue Resultate giebt, wie bei anderen Elementen die Untersuchung ihrer Sauerstoffsalze, und ich habe deshalb versucht, auf diesem Wege die Sache etwas aufzuklären.

Ich habe diese Arbeit vor nicht langer Zeit erst begonnen, und habe deshalb auch vor der Hand nur die Verbindungen des Niobfluorürs mit verschiedenen basischen Fluorüren untersuchen können, immerhin habe ich aber einige Resultate erhalten, die mir wichtig und genau genug schienen, um sie zu veröffentlichen. Das Niobfluorür bildet mit basischen Fluorüren sehr verschiedene Verbindungen, die ziemlich gut krystallisirt sind und in ihrer allgemeinen Zusammensetzung in sehr einfachen Beziehungen zu einander stehen. Es enthält demnach das Niobfluorür 3 At. Fluor.

Die Analyse einer grossen Menge dieser, speciell der Kalisalze, hat mich dazu geführt, für die Unterniobsäure ein wesentlich höheres Aequivalent als H. Rose anzunehmen, nämlich ungefähr 266 statt 243,2.

Besonders aber die krystallographischen Untersuchungen dieser Doppelfluorüre sind interessant und führen zu unerwarteten Thatsachen. Sie zeigen nämlich den vollständigsten Isomorphismus derselben mit den Fluostannaten und Fluotitanaten. Die Uebereinstimmung der Formen, für viele einzelne Fälle schon nachgewiesen, ist so gross, dass man sie unmöglich zufällig nennen kann, ausserdem entspricht derselben in allen Fällen auch eine innige Beziehung in der chemischen Zusammensetzung, da durchgängig 1 Atom Zinnfluorid SnF_4 oder Titanfluorid TiF_4 durch 1 Atom Unterniobfluorid NbF_3 ersetzt ist.

Dieser Isomorphismus würde das von Mitscherlich aufgestellte Fundamentalgesetz von Grund aus umstossen, wenn man nicht eine von folgenden beiden Hypothesen annehmen wollte.

Ist das Radical des Unterniobfluorürs, das Hyponiobium, wirklich, wie H. Rose früher glaubte, ein einfacher Körper, eine allotrope Modification des Niobiums, so muss man die noch unbekannten Subfluorüre SnF, TiF als zusammengesetzte Radicale, die die Rolle einfacher Metalle spielen, ansehen, ebenso wie das Ammonium das Kalium ersetzen kann. Diese Ansicht scheint mir sehr unwahrscheinlich zu sein.

Weiter aber kann man annehmen, das Hyponiobium sei kein einfacher Körper, es enthält dann ein Atom Metall und ein Atom Metalloid, welches letztere das Fluor als isomorphes Element ersetzen kann.

Ueber die Natur dieser Verbindung bekommen wir noch dadurch Klarheit, dass die Fluohyponiobate nicht nur mit den Fluotitanaten, sondern auch mit den Fluoxywolframiaten isomorph sind, und, nimmt man das Hyponiobium für weiter nichts als ein Nioboxyd NbO, so ist klar, dass alle diese Verbindungen analoge molekulare Zusammensetzung haben werden. Die Fluohyponiobate oder Fluoxyniobate würden alsdann ihrer Zusammensetzung wegen zwischen die Fluotitanate und Fluoxywolframiate zu stellen sein, wie aus der Vergleichung der Formeln folgender isomorpher Salze hervorgeht:

Kalisalz TiK_2F_6, H_2O; NbK_2F_5O, H_2O; $WK_2F_4O_2, H_2O$.

Kupfersalz $TiCuF_6, 4.H_2O$; $NbCuF_5O, 4.H_2O$;

$WCuF_4O_2, 4.H_2O$.

Nach dieser Theorie wäre das Unterniobchlorür ein Nioboxychlorür $NbOCl_3$, die Unterniobsäure würde Nb_2O_5 oder vielleicht $(NbO)_2O_3$, und anders, vielleicht als Oxyniobsäure zu bezeichnen sein.

Gegenüber der Autorität H. Rose's würde ich es wohl kaum wagen, diese Theorie aufzustellen, ständen mir nicht auf genaue Untersuchungen gegründete Thatsachen zur Seite, und spräche nicht Manches aus den Arbeiten des be-

rühmten Chemikers selbst für mich. Man braucht nur folgendes zu beachten.

Aus der von mir für die Unterniobsäure aufgestellten Formel, so wie dem dafür gefundenen Aequivalent berechnet sich das Atomgewicht des Niobs zu ungefähr 93, was von der von Rose aufgestellten Zahl 97,6, die er nur als annähernd bezeichnete, nicht allzusehr differirt. Da er nun diese Zahl aus der Analyse des Niobchlorür berechnet hat, so werden durch die von mir vorgeschlagene Umänderung alle seine hierher gehörigen Untersuchungen über die Niobsäure und die entsprechenden Verbindungen nicht geändert.

Rose hat die Analyse des Unterniobchlorürs elf Mal angestellt, er hat jedes Mal die grösste Sorgfalt auf das Präparat verwendet, und doch stimmten seine Resultate nie mit der von ihm aufgestellten Formel. Das Mittel aus seinen Analysen, die im übrigen sehr gut übereinstimmen, giebt 48,21 p.C. Chlor und 61,83 p.C. Unterniobsäure, seine Formel verlangt 52,17 und 59,99 p.C., die Formel $NbOCl_3$ hingegen 49,42 und 61,72 p.C., was mit seinen Resultaten weit besser stimmt.

Die Differenzen seiner Analysen mit der Theorie erklärt er durch die Annahme, dass er trotz aller Sorgfalt nur ein unreines mit flüchtigem Oxychlorid gemengtes Präparat habe erhalten können. So hat er denn auch beim Zersetzen durch Schwefelwasserstoff in der Rothglühhitze Wasser sich bilden sehen, aber die Bestimmung desselben gab eine drei Mal grössere Menge als das möglicherweise vorhandene Oxychlorid hätte geben können. Er schloss deshalb, dass seine Untersuchungsmethode fehlerhaft sei. Derartige Fehler von Seiten eines so geschickten Chemikers sind aber wenig wahrscheinlich, viel wahrscheinlicher ist, dass sein Unterniobchlorür nur ein Oxychlorür ist.

Es ist jetzt leicht zu erklären, warum das Unterniobchlorür nicht durch überschüssiges Chlor in Niobchlorür umgewandelt werden kann, eben so leicht erklären sich die Vorsichtsmassregeln, die Rose bald aus den Versuchen kennen lernte, wenn er eine oder die andere Verbindung darstellen wollte, und warum alle Versuche eine Höheroxy-

dation der Unterniobsäure zu erlangen vergeblich waren. Nur in einem einzigen Falle gelang es ihm, eine wenn auch nur theilweise, umgekehrte Umwandlung zu erhalten, indem er Niobsäure mit schwefelsaurem Ammoniak schmolz, aber aus seiner Abhandlung geht nur eine, einer theilweisen Zersetzung entsprechende Gewichtsabnahme hervor, ohne Constatirung der Bildung von Unterniobsäure.

Schliesslich könnte ich, wäre es ohne längere Deductionen möglich, noch nachweisen, wie verschiedene Anomalien, die H. Rose im Verlauf seiner Untersuchungen fand, durch die von mir aufgestellte Hypothose ihre Erklärung finden.

Diess sind die hauptsächlichsten Gründe, die mir meine Hypothese gerechtfertigt und fast ganz sicher erscheinen lassen. Andererseits weiss ich wohl, dass nur ein vergleichendes Studium der Verbindungen des Niobfluorürs die obwaltenden Zweifel lösen kann, bin aber wegen mangelnden Materials genöthigt, die zu vergleichenden Verbindungen nach einander darzustellen, was natürlich ein sehr langsames Arbeiten zur Folge hat.

XLV.

Untersuchung der in den Cämentirkästen eingeschlossenen Gase.

Von

L. Cailletet.

(Im Auszuge aus: Compt. rend. t. 60, p. 344.)

Zur Vervollständigung der Arbeiten über die Verstählung des Eisens schien mir eine Untersuchung der in den Cämentirkästen sich entwickelnden Gase sehr von Interesse. Ich stellte deshalb zuerst in einem Hammerwerke darüber Versuche an, fand aber bald, dass, wenn ich zu einem *Resultate* kommen wollte, ich mich von dem Fabrikbetrieb

gänzlich unabhängig machen müsse. Zu diesem Zwecke liess ich einen solchen Kasten aus dünnem Gusseisen, der ungefähr 350 Liter hielt, abgesondert aufbauen. In der Vorderseite war eine Oeffnung angebracht, in welche ein Porcellanrohr zum Ableiten und Auffangen der sich während der Cämentation entwickelnden Gase eingekittet war.

Diese Röhre ging ungefähr 40 Centimeter weit in den Kasten hinein, das andere Ende war mit einer Glasröhre verbunden, die ihrerseits wieder mit einem Kugelapparat und einem Aspirator von eigenthümlicher Form zusammenhing, in welchem letzteren sich die zu analysirenden Gase aufsammelten.

In dem Kasten lagen bei jedem Versuche 300 Kilogramm Eisen in dünnen Stäben, die durch grobe Holzkohlestücken von einander getrennt waren. Die Kohle bestand zu $\frac{1}{3}$ aus Eichenkohle und zu $\frac{2}{3}$ aus verschiedenen Sorten. Geschlossen wurde der Kasten durch festgestampfte feuerbeständige Erde.

Nach fünfstündigem Erhitzen liess ich die Wirkung des Aspirators beginnen. Die Analyse der aufgefangenen Gase wurde nach der so einfachen und genauen Methode von Peligot ausgeführt: Nach achtstündigem Erhitzen bestand das Gasgemisch aus:

	Mittel aus zwei Analysen:
Kohlensäure	20,06
Kohlenoxyd	15,55
Wasserstoff	26,60
Stickstoff	37,79
	100,00

Hierbei war die Temperatur noch nicht sehr hoch, so dass einige dünne Eisendräthe, die als Proben dienten, selbst noch nicht einmal oberflächlich cämentirt waren. Nach 16 Stunden glühte die Kohle im Kasten hellroth.

Die mittlere Zusammensetzung des aufgefangenen Gases war:

	Nach 32stündigem Erhitzen	Nach 60stündigem Erhitzen
Wasserstoff	39,80	37,76
Kohlenoxyd	15,30	16,32
Kohlensäure	0,00	0,00
Stickstoff	44,90	45,92
	100,00	100,00

Der Apparat kühlte nun, sich selbst überlassen, langsam ab, nach dem Oeffnen fanden sich die Eisenstäbe stark cämentirt und zwei zusammengedrückte an den Enden geschlossene Röhren waren durch Gasdiffusion in das Innere aufgetrieben werden. Mehrere Stücke dicken Eisenbleches die, um eine Berührung mit der Kohle zu vermeiden in die feuerfeste Erde eingehüllt worden waren, zeigten sich gleichfalls verstählt.

Das in dem Kugelapparat befindliche, zum Waschen von 70 Liter Gas verwendete Wasser war schwach gelb gefärbt worden, wahrscheinlich von in der Holzkohle aus darin noch vorhandenem Holze gebildetem Theer. Weder in dem Wasser noch in den Röhren war eine Spur flüchtiger Cyanverbindungen aufzufinden.

XLVI.

Darstellung der Fettsäuren zur Kerzen- und Seifenfabrikation.

Von

H. Mège-Mouriès.

(Compt. rend. t. **58**, p. 864.)

Während des Keimungsprocesses und im thierischen Organismus während des Lebens nehmen die neutralen Fette die Gestalt sehr beweglicher Kügelchen an, die der Wirkung verschiedener Agentien eine ungeheure Oberfläche darbieten. In diesem Zustande zeigen die Fette ganz besondere Eigenschaften; so wird ein Fett im gewöhnlichen Zustande, wie z. B. Talg, sehr rasch ranzig an feuchter Luft, während sich das Fett in dieser Kugelgestalt sehr lange unverändert hält, wie es z. B. bei der Milch der Fall ist. Man kann diesen Zustand dem Fette ertheilen, wenn man es mit Eigelb, Galle oder eiweissartigen Körpern zusam-

menmischt. Zu industriellen Zwecken lässt sich z. B. der Talg so umwandeln durch Schmelzen bei 45° und Zusammenrühren mit Wasser von 45°, welches 5—10 p.C. gelöste Seife enthält. Im gewöhnlichen Zustand widersteht der Talg und die anderen Fette der Einwirkung gesalzener und warmer Sodalaugen sehr stark, im kugeligen Zustand aber verbindet er sich sofort mit der Lauge und zwar in veränderlicher Menge je nach der Temperatur, so dass man gleichsam jedes Kügelchen mit Lauge anfüllen und wieder davon entleeren kann, je nachdem man bei 45—60° arbeitet. Natürlich werden dabei die Kügelchen an ihrer ganzen Oberfläche von der Lauge angegriffen und geben das Glycerin ziemlich rasch ab, so dass man nach kurzer Zeit eine Milch erhält, die aus lauter mit Lauge gefüllten Seifenkügelchen besteht. In 2—3 Stunden ist diese Umwandlung geschehen.

Die verseiften Kügelchen geben bei 60° die Lauge nach und nach ab und behalten nur das zur Constitution der Seife nothwendige Wasser; sie werden alsdann durchscheinend, halbflüssig und sammeln sich an der Oberfläche der Lauge als eine geschmolzene Seifenschicht an, in welcher das Glycerin enthalten ist.

Die Verseifung ist eine so vollständige, dass man, um die Stearinsäure auszuziehen, die Seife nur in kaltem Wasser, dem eine dem Natron entsprechende Menge Schwefelsäure zugesetzt ist, zu zertheilen braucht, und durch Schmelzen sie von der Lösung trennen kann. Durch Krystallisation und Pressen in der Kälte erhält man eine unveränderte geruchlose Stearinsäure, die bei 58—59° schmilzt und eine fast farblose Oelsäure.

Bei diesem Verfahren findet fast kein Verlust statt; die erhaltenen Fettsäuren betragen 96—97 p.C., und man kann in einem Tage den ganzen Process beendigen. Für 2000 Kilo erfordert die Verseifung 3 Stunden, die Zersetzung 1 Stunde, das Schmelzen und Abscheidenlassen 3 Stunden, die Krystallisation 8 Stunden, das kalte Pressen mit einer Doppelpresse 4 Stunden, zusammen also 19 Stunden, und da die Krystallisation während der Nacht vor sich gehen kann, so hat man eigentlich nur eine 11stündige Tagesarbeit.

Man spart demnach bei diesem Verfahren an Zeit, Arbeit und Brennmaterial und erhält wegen der niedrigen Temperatur eine geruchlose Stearinsäure und namentlich eine so schöne Oelsäure, dass sie den zur Seifenfabrikation gesuchtesten Oelen gleich, ja selbst werthvoller als diese ist.

Man geht also bei Verarbeitung der Fette nach diesem Verfahren den umgekehrten Weg von dem bisher eingeschlagenen; während man gegenwärtig die Fette auf Stearinsäure verarbeitet und die Oelsäure im Rückstand behält, kann man künftig direct Oelsäure fabriciren, und drückt durch den Werth dieser den der Stearinsäure entsprechend herunter.

Zur *Seifenfabrikation* wendet man entweder reine Oelsäure oder dieselbe gemischt mit anderen Oelen an. Im ersteren Falle sättigt man die Säure zur Scheidung des Glycerins einfach mit schwacher Lauge; es bilden sich augenblicklich Seifekügelchen, die man durch Schmelzen vereinigt. Wendet man einen Zusatz von Oel an oder benutzt man nur neutrale Oele, wie z. B. zur Marseillerseife, so verfährt man wie beim Talg angegeben wurde.

Man zertheilt das Fett zu Kügelchen, indem man es in heisse gesalzene Lauge rührt bis die Seifenbildung vollendet ist, schmilzt die Seife, trennt sie von der Lauge und lässt sie in den geeigneten Formen erkalten. Der ganze Process erfordert eigentlich nur 6 Stunden Arbeit und in 24 Stunden erhält man eine vollkommene, neutrale und stark schäumende Seife, der besten Marseiller gleich. Ausser diesem grossen Gewinn an Zeit hat aber dieses Verfahren noch den Vortheil, dass die Verseifung in Folge der Kugelgestalt des Fettes eine sehr vollständige ist, indem jedes Kügelchen an der Oberfläche und im Innern von dem Natron angegriffen wird, und dass in Folge der niederen Temperatur, bei welcher das Natron wirkt, die fetten Körper nicht so verändert werden wie bei dem gewöhnlichen Verfahren, bei welchem stets ein Theil der Oele mit den schaumigen und gefärbten Laugen verloren geht.

Hieran knüpft Pelouze (Compt. rend. t. **58**, p. 868) einige Bemerkungen über Versuche, welche mit denen Mège-Mouriès in gewissem Zusammenhange stehen.

Er hat vor 25 Jahren mit Boudet zusammen beobachtet, dass sich das Palmöl in kürzerer oder längerer Zeit freiwillig in Fettsäure und Glycerin umwandelt. Später fand er, dass die Fettzellen in Mehl- oder in Teigform gebracht, in sehr kurzer Zeit bedeutende Mengen Fettsäure und Glycerin liefern, ohne dass die Mitwirkung der Luft bei diesem interessanten und in gewöhnlicher Wärme vor sich gehenden Processe dabei nothwendig ist. Das Leinmehl erleidet ganz besonders eine bedeutende Verseifung, die öfters sogar vollständig ist.

Dann erinnert Pelouze an seine Arbeit über die Verseifung der neutralen Fette durch Seife (s. dies. Journ. **68**, 141), in welcher er angab, dass die gewöhnliche Seife bei etwas über 100° die neutralen Fette in Fettsäuren umwandeln könne, und fügt hinzu, dass nach dieser Beobachtung mehrere Fabrikanten die Quantität des zur Verseifung angewendeten Kalks von 25 auf 5—6 p.C. vermindert haben, wodurch natürlich bedeutend an Schwefelsäure zur Zersetzung der Kalkseife erspart wird. Die Verseifung von mehreren 1000 Kilogrm. Fett erfordere nach diesem Verfahren ebenfalls nur 4—5 Stunden Zeit. Er glaube daher, dass diese Art der Verseifung nicht von der Mège-Mouriès'schen Methode werde verdrängt werden.

Chevreul dagegen beleuchtet nochmals die Vortheilhaftigkeit des Mouriès'schen Verfahrens für die Technik (Compt. rend. t. **58**, p. 869).

XLVII.

Notizen.

1) Notiz über die Einwirkung der Salzsäure auf Azobenzid.

Von N. Zinin.

Bei Versuchen über die Einwirkung der Salzsäure auf einige organische Verbindungen in zugeschmolzenen Röhren habe ich die, wie es mir scheint, interessante Beobachtung gemacht, dass aus Azobenzid sich unter diesen Umständen Benzidin bildet, und namentlich ein grosser Theil des ersteren in das letztere umgewandelt wird.

Je stärker die Salzsäure ist, desto leichter geht die Umwandlung vor sich; rauchende, bei $+8^0$ C. ungefähr gesättigte Säure wirkt schon bei $+100^0$ C. ein, und bei $+115^0$ C. ist die Reaction in einigen Minuten vollendet. Nimmt man 4 Theile Salzsäure auf 1 Theil Azobenzid, so wird die ganze Masse nach dem Abkühlen des Rohres fest, stellenweise krystallinisch und hat eine intensiv dunkelblaue Farbe.

Das blaue Nebenproduct, welches sich zum Theil in Alkohol und in Säuren auflöst, konnte ich bis jetzt nur in harzförmigem Zustande erhalten.

(Bullet. de l'acad. de St. Pétersbourg.)

---

2) Analysen einer Bronze, eines scheinbar bearbeiteten Eisensteins und eines Eisenerzes aus den Knochenhöhlen des Périgord.

Von A. Terreil.

1) Die Bronze aus der Höhle von Laugeril (Dordogne) war eine unregelmässig gestaltete Masse von Farbe, dem alten Glockenmetall sehr ähnlich:

Kupfer	85,98
Zinn	12,64
Blei	1,09
Zink	0,51
Eisen	Spuren
	100,22

2) Die das Metall bedeckende Patina, aussen grün, innen roth:

Kupfer	57,27
Zinn	8,40
Blei	1,02
Zink	0,46
Eisen	1,61
Kalk	0,13
Chlor	5,35
Glimmeriger Thon	9,86
Wasser	4,40
Sauerstoff	7,25?
Kohlensäure	4,25
	100,00

3) Der eisenhaltige Stein, der vielleicht zum Tätowiren gedient hatte, war roth, von prismatischer unregelmässiger Gestalt mit parallelen Streifen, fand sich in der Grotte von Eyzies:

Eisenoxyd	49,81
Thonerde, in Salzsäure löslich	11,15
Kieselerde u. glimmerhaltiger Thon	34,57
Wasser	4,45
	99,98

4) Das Eisenerz aus der Grotte von Eyzies war dunkelrothbraun gefärbt:

Eisenoxyd	67,77
Manganoxyd	1,00
Thonerde	6,50
Kalk	3,12
Magnesia	0,65
Kali	0,40
Sulfate u. Chlorüre	Spuren
Phosphorsäure	2,28
Kieselerde	14,00
Organische Stoffe	Spuren
Wasser	4,78
	100,50

(Compt. rend. t. **60**, p. 177.)

3) Ueber eine Eigenschaft des Schwefels.

Bekanntlich wird Schwefel, wenn er mit $\frac{1}{400}$ Jod erhitzt worden ist, beim Wiedererkalten weich, plastisch und grösstentheils in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Neuerdings haben Moutier und Dietzenbacher (Compt. rend. t. **60**, p. 353) nun gefunden, dass durch mehrere organische Körper, Naphtalin, Paraffin, Kreosot, Kampher und Terpentinöl der Schwefel in gleicher Weise verändert werden kann. Sie schmolzen ihn mit $\frac{1}{400}$ — $\frac{1}{600}$ dieser Substanzen zusammen, gossen ihn dann in dünner Schicht auf eine Porcellan- oder Glasplatte aus, und erhielten so nach dem Erkalten eine schwarze weiche plastische Paste, die nur sehr langsam in gewöhnlichen harten und spröden Schwefel sich umwandelte. Spuren von Kampher schon können diese Modification hervorbringen: so klein auch die Menge ist, die man zum Schwefel setzt, ein Theil davon verdampft stets, der Schwefel kann also nur sehr wenig zurückbehalten. Der so erhaltene Schwefel löst sich in Schwefelkohlenstoff nur wenig, der Rückstand kann bis zu $\frac{2}{3}$ des angewandten Schwefels betragen.

Oel und Wachs hingegen geben einen in Schwefelkohlenstoff vollkommen löslichen weichen Schwefel. Die Temperatur, bei welcher diese Veränderung vor sich geht, ist je nach den angewandten Substanzen verschieden, beim Kampher sind 230° nöthig, wie die Verf. durch Einsetzen des Kolbens in ein Oelbad fanden, Naphtalin und Terpentinöl erfordern eine viel höhere Temperatur.

Die Verf. nehmen an, dass bei diesem Vorgange der Kohlenstoff der organischen Substanz das hauptsächlich Wirkende sei, und prüften deshalb die Wirkung des Russes, der Zuckerkohle und der Holzkohle auf Schwefel, indem sie 1 Kohle mit 1000 Schwefel zusammenschmolzen. Sie erhielten dasselbe Resultat wie in den obigen Versuchen, der Schwefel war weich, plastisch und zum Theil in Schwefelkohlenstoff unlöslich geworden, und hatte durch die in der Masse zertheilte Kohle eine blauschwarze oder schwarze Farbe angenommen. Bei grösserer Menge Kohle geht die Abkühlung sehr langsam vor sich.

Zur Hervorbringung dieser Modification durch Kohle ist eine Temperatur von 270° nöthig. Schmilzt man bei dieser Temperatur in einem und demselben Oelbade einmal Schwefel für sich und dann mit Kohle zusammen, so beobachtet man eine merkliche Verschiedenheit: der reine Schwefel wird klebrig, während der mit Kohle gemischte sehr dünnflüssig wird. Wiederholt man das Schmelzen des kohlehaltigen Schwefels unter jedesmaligem Abkühlen mehrere Male, so treten diese physikalischen Eigenschaften des modificirten Schwefels viel deutlicher hervor.

Haben die Kohle, die kohlenstoffreichen organischen Substanzen, das Jod u. s. w., die sich mit dem geschmolzenen Schwefel leicht mischen, vielleicht die Eigenschaft, ihre Wärme sehr langsam an den Schwefel abzugeben, und erhält der letztere vielleicht dadurch seine besonderen physikalischen Eigenschaften für längere Zeit ertheilt?

Nach dieser Ansicht könnte man die Wirkung der des Kohlenstoffs in Gusseisen und Stahl vergleichen und in diesen Modificationen des Schwefels „Gussschwefel oder Schwefelstahl" (*des fontes ou des aciers de soufre*), und in Kohlenstoff, Jod und den analog wirkenden Körpern die „Stählungsmittel" (*matières aciérantes*) des Schwefels annehmen.

---

4) Ueber freiwillige Veränderungen der Schiessbaumwolle.

Von Ch. Blondeau.

(Im Auszuge aus Compt. rend. t. 60, p. 128.)

Schiessbaumwolle wurde in weithalsigen Flaschen mit einem am Stopfen befestigten Stück Lakmuspapier eingeschlossen, einige dieser Flaschen in einen dunklen Schrank, andere in das diffuse Tageslicht gebracht, noch andere dem directen Sonnenlicht ausgesetzt. Die im Dunkeln stehende Schiessbaumwolle begann sich erst nach zwei Monaten zu verändern, indem sich erst dann das Lakmuspapier röthete. Nach drei Monaten war der Kork deutlich angefressen, das

Innere der Flaschen roch nach salpetriger Säure. Die bisher erhaltene fasrige Structur begann nach 4 Monaten sich zu verändern, die Wolle drückte sich mehr zusammen und nahm schliesslich die Form eines Pilzes an, der auf seiner Oberfläche mit einer gummiartigen Substanz bedeckt war. Der Kork war unterdessen völlig gelb geworden, und zerfiel bereits in einzelne Stücken. Nach Erneuerung desselben hörte im sechsten Monat die Entwickelung der sauren Dämpfe etwas auf, die frei werdenden Gase blieben in der Masse eingeschlossen, die sich mehr und mehr aufblähte und ein schwammiges Ansehen annahm. Nach einem Jahre schien die Zersetzung beendigt zu sein.

Zur Bereitung der Schiessbaumwolle war ein Gemisch von 1 Theil Salpetersäure und 2 Theilen Schwefelsäure verwendet worden. Vorher war die gereinigte Baumwolle mit Aether und Alkohol gewaschen worden.

Zuerst verlor diese Schiessbaumwolle Salpetersäure durch die Zersetzung und wurde zu Stickstoffbaumwolle wie aus folgendem hervorgeht. Nach viermonatlichem Verbleiben in der Flasche war die Schiessbaumwolle noch eben so fasrig wie im Anfang, aber sehr stark sauer. Wäscht man sie nun mit destillirtem Wasser ab, so ist in der Flüssigkeit keine Spur einer organischen Säure zu finden. Die rückständige Wolle explodirt nach dem Trocknen nicht mehr, sie zerfliesst wie Salpetersäurebaumwolle und löst sich wie diese in Essigsäure und in einem Gemisch von Alkohol und Aether. Auch die Analyse beweist, dass die erste Umänderung, welche die Schiessbaumwolle erfährt, die in Stickstoffbaumwolle ist.

Die Zersetzung schreitet aber weiter fort. Nach sechs Monaten entsteht eine gummiartige zusammenhängende in Wasser nur theilweise lösliche Flüssigkeit. Das ungelöste ist Xyloidin, das gelöste Zuckersäure.

Die Salpetersäurebaumwolle hat sich also durch Wasseraufnahme in Xyloidin und dann in Zuckersäure verwandelt, wobei sich Stickoxyd bildet, welches, in der Masse eingeschlossen, ihr das schwammige Ansehen verleiht.

Abermals etwas später findet sich Glykose und Oxal*säure darin*, die durch absoluten Alkohol von einander zu

trennen sind. Der Zucker reducirt leicht die Trommer'sche Flüssigkeit, unterliegt mit Hefe der Alkoholgährung und besitzt ausserdem einen süssen Geschmack. Aus 30 Grm. Schiessbaumwolle wurden 3,5 Grm. vollkommen krystallisirten Zuckers erhalten.

Die Reihenfolge obiger Veränderungen ist dieselbe wie wir sie bei der Wirkung der Salpetersäure auf Cellulose gefunden haben, nur mit dem Unterschied, dass im ersteren Fall Glykose auftritt, der wir im letzteren nicht begegnet sind. Diess hat seinen Grund wahrscheinlich darin, dass 2 Aeq. Salpetersäure des Xyloidins durch 2 Aeq. Wasser ersetzt werden, wie folgende Gleichung zeigt:

$C_{12}H_{10}O_{10}, 2.NO_5 + 8.HO = C_{12}H_{10}O_{10}, 2.HO + 2.NO_5 + 6.HO.$

Im diffusen Tageslicht gehen die Umwandlungen ebenfalls, nur mit grösserer Geschwindigkeit vor sich, denn schon nach wenigen Tagen zeigen sich saure Dämpfe und nach 4—5 Monaten ist die Zersetzung vollkommen vor sich gegangen.

In directem Sonnenlichte gehen ganz andere Veränderungen mit der Schiessbaumwolle vor. Die Masse wird dunkelgelb, wird vollständig in Wasser löslich und mit Kali in der Wärme behandelt, giebt die Lösung Ammoniak aus. Es verwandelt sich in diesem Falle ein Theil der Salpetersäure in Ammoniak, welches sich mit der noch unzersetzten Schiessbaumwolle zu einer neuen Substanz verbindet, die sich auch noch bei einer Temperatur von 100° bildet, und auf die wir deshalb bei Besprechung der Wirkung der Wärme auf Schiessbaumwolle zurückkommen werden.

---

5) Reduction der Metalle mittelst Zinkdampf.

J. A. Poumarède (Compt. rend. t. **38**, p. 590) hat gefunden, dass die Verbindungen fast aller Metalle mit Chlor, Fluor etc. leicht durch Zinkdampf reducirt werden können, und dass man dabei sehr häufig die Metalle sehr schön krystallisirt erhält. Er legte der französischen Akademie namentlich schön krystallisirte Proben von Eisen, *Kobalt und Nickel* vor und machte dabei darauf aufmerk-

sam, dass die letzteren beiden Metalle viel weniger oxydabel sind als man bisher annahm, so entwickelt namentlich das Nickel in verdünnter Schwefelsäure und in verdünnter oder concentrirter Salzsäure nicht merklich Wasserstoff.

Der Apparat, dessen sich der Verf. zu seinen Versuchen bediente, besteht aus einem eisernen oder thönernen Tiegel, in welchen auf einem Dreifuss ein kleinerer Tiegel oder eine Schale aus Porcellan gestellt wird, die mit einem eisernen Gitter bedeckt ist. Der grössere Tiegel hat am oberen Rande einen seitlichen Tubulus, an den man eine Vorlage anlegt. Man bringt auf seinem Boden das zum Reduciren dienende Zink, in den kleinen Tiegel das zu reducirende Metallchlorid, auf das Eisengitter gröbliche Kohlenstücke und erhitzt nun das Ganze in einem gewöhnlichen Schmelzofen während ungefähr 1 Stunde zum Rothglühen, jedoch so, dass das Feuer die oberen Theile des Tiegels nicht trifft.

6) Langit, ein neues Mineral aus Cornwalles.

Prof. Maskelyne hat der Londoner geolog. Gesellschaft vor einiger Zeit ein neues Mineral vorgezeigt, welches er *Langit* nannte.

Pisani (Compt. rend. t. **59**, p. 633) hat dasselbe analysirt und giebt darüber folgende Notizen.

Das Mineral bildet krystallinische Krusten auf einem derben Thonschiefer (Killas in Cornwalles genannt). Die Krystalle sind klein und kurz, gehören dem rhombischen System an, haben eine schöne grünlichblaue Farbe, die Härte 3,5 und das spec. Gew. 3,05. Die Analyse zeigte, dass sich der Langit vom Brochantit nur durch ein Mehrgehalt von 1 Aeq. Wasser unterscheidet, also ebenfalls ein wasserhaltiges basisch-schwefelsaures Kupferoxyd ist.

		Sauerstoff.		Verhältn.		Berechnet.
Schwefelsäure	16,77	10,0		4	SO_3	17,06
Kupferoxyd	65,92	13,3			4.CuO	67,59
Kalk	0,83	0,2	13,6	4		
Magnesia	0,29	0,1				
Wasser	16,19	14,4		4	4.HO	15,35
	100,00					100,00

Fig. 5.

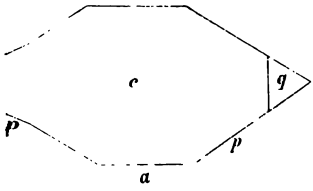
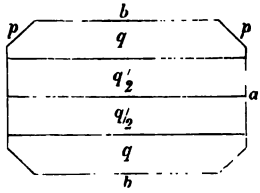
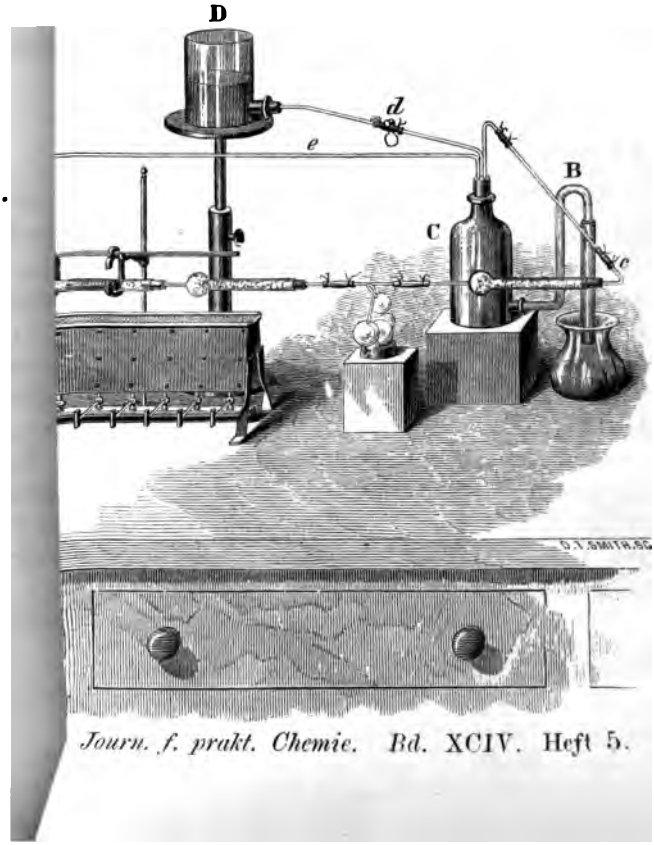


Fig. 6.





XLVIII.

Wirkung von Ammoniak auf Phosphorsulfochlorid.

Von

J. H. Gladstone und **J. D. Holmes.**

(Journal of the chemical society. Ser. 2. Vol. 3, p. 1. Jan. 1865.)

Im Verfolg einer früheren Arbeit haben wir die Wirkung von Ammoniak auf Phosphorsulfochlorid untersucht. Schiff hatte bereits festgestellt, dass sich dabei eine weisse durch kaltes Wasser leicht zersetzbare Masse bilde, aus der sich in heissem Wasser Schwefelwasserstoff entwickelte. Er sah es, zu dem Typus Chlorammonium gehörig, als Sulphosphotriamid, $\left.\begin{matrix} P^{III}\overline{S} \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$, an, giebt aber keine Analysen davon. Auch theilt er mit, dass die weisse Masse beim Erhitzen unter Luftabschluss Ammoniak abgiebt, während eine weisse, schwierig zu zersetzende Substanz zurückbleibt.

Wir fanden, dass beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine Flasche mit reinem Phosphorsulfochlorid bei gewöhnlicher Temperatur höchstens vier Aequivalente Gas absorbirt wurden, eben so viel bei 0°, wenn auch langsamer, und bei der höchsten Temperatur, die der Körper ohne Zersetzung zu erleiden ertragen konnte. Folgendes sind die Resultate unserer Versuche:

3,713 Grm. $PCl_3\overline{S}$	absorbirten	1,485 Grm. NH_3	=	39,9	p.C.
5,327 „ „	„	2,180 „ „	=	40,9	„
4,142 „ „	„	1,685 „ „	=	40,7	„
3,160 „ „	„	1,282 „ „	=	40,6	„

Vier Aequivalente Ammoniak würden eine Gewichtsvermehrung von 40,3 p.C. verursachen.

Es entsteht eine weisse zusammengebackene Masse, die sich in Wasser bis auf eine Spur Sulfochlorid völlig zu

einer sauer reagirenden Flüssigkeit löst. Phosphorsäure kann mit Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia nicht nachgewiesen werden, ebensowenig enthält die Lösung Spuren von Schwefelwasserstoff. In neutralem Zustande giebt sie mit verschiedenen Metallsalzen Niederschläge.

Mit schwefelsaurem Kupfer eine gelblichweisse flockige Fällung in verdünnter Salzsäure und in Ammoniak unlöslich, löslich in Cyankalium. Beim Trocknen wird der Niederschlag braun, für sich in einer Röhre erhitzt, entwickelt er Ammoniak und Schwefelammonium.

Mit schwefelsaurem Zink ebenfalls einen weissen flockigen, in verdünnten Säuren und Ammoniak leicht löslichen Niederschlag, für sich erhitzt erleidet er dieselbe Zersetzung.

Chlorcadmium giebt einen ähnlichen Niederschlag.

Chlorblei einen weissen in verdünnter Salpetersäure löslichen, in siedendem Wasser schwarz werdenden Niederschlag.

Schwefelsaures Nickel einen grünlich-weissen, leicht in verdünnter Säure und Ammoniak löslichen Niederschlag, dessen ammoniakalische Lösung beim Sieden Schwefelnickel absetzte.

Kobaltchlorid einen sich ganz gleich verhaltenden bläulich-weissen Niederschlag.

Zinnchlorür einen dicken weissen leicht in verdünnter Salzsäure löslichen Niederschlag.

Salpetersaures Silber einen chlorsilberhaltigen weissen, in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak unlöslichen Niederschlag, der bei überschüssigem Silbernitrat schwarz wird.

Mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefelsaurer Magnesia, Eisenchlorid und schwefelsaurer Thonerde kam kein Niederschlag.

Quecksilberchlorür giebt einen dicken, weissen, bald gelb werdenden Niederschlag, der aber weiter nichts als die Verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberchlorür $Hg_2S.HgCl$ war. Es bildet sich kein schwarzes Schwefelquecksilber, selbst wenn die schwefelhaltige Säure im Ueberschuss vorhanden war.

Die Lösung über diesem gelben Niederschlag giebt mit Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia keine Fällung und enthält wahrscheinlich eine amidirte Säure, doch haben wir sie noch keiner eingehenden Untersuchung unterworfen.

Die Kupfer-, Cadmium- und Zinksalze wurden gut ausgewaschen, getrocknet und auf folgende Weise analysirt. Zur Bestimmung des Metalls, des Schwefels und des Phosphors wurde das Salz mit rauchender Salpetersäure oxydirt, bis sich alles gelöst, die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, der Ueberschuss des letzteren entfernt, das Metall mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium niedergeschlagen und die Phosphorsäure im Filtrat wie gewöhnlich als Magnesiaverbindung bestimmt. Zur Stickstoffbestimmung wurde das Salz bis zur vollständigen Zersetzung mit Salzsäure digerirt, das Kupfer oder Kadmium durch Schwefelwasserstoff gefällt und im Filtrat der Stickstoff als Ammoniak-Platindoppelsalz bestimmt. Das Cadmium wurde als Schwefelcadmium, Zink und Kupfer nach dem Wiederauflösen als Oxyde gewogen.

Das Kupfersalz bestand aus:

	I.	II.	III.	IV.
Phosphor	21,38	—	—	—
Stickstoff	—	19,19	19,31	—
Wasserstoff	—	—	—	2,98
Kupfer	22,67	22,59	22,49	—
Schwefel	22,02	—	—	—

Diess entspricht der Verbindung $PN_2H_4CuS\Theta$, dem Thiophosphodiamat des Kupfers:

		Berechnet.	Mittel aus den Analysen.
Phosphor	31	21,74	21,38
Stickstoff	28	19,64	19,25
Wasserstoff	4	2,80	2,98
Kupfer	31,6	22,16	22,58
Schwefel	32	22,44	22,02
Sauerstoff	16	11,22	11,79 (aus dem Verl. berechnet)
	142,6	100,00	100,00

Das Cadmiumsalz:

	I.	II.	III.	V.
Phosphor	—	18,96	—	—
Stickstoff	17,18	—	—	—
Wasserstoff	—	—	—	2,34
Cadmium	33,25	33,13	33,46	—
Schwefel	—	19,78	—	—

Diess entspricht der Verbindung $PN_2H_4Cd\text{-}S\Theta$, dem Thiophosphodiamat des Cadmiums:

		Berechnet.	Mittel aus den Analysen.	
Phosphor	31	18,57	18,96	
Stickstoff	28	16,76	17,16	
Wasserstoff	4	2,40	2,34	
Cadmium	56	33,53	33,28	
Schwefel	32	19,16	19,78	
Sauerstoff	16	9,58	8,48	(aus d. Verlust berechn.)
	167	100,00	100,00	

Das Zinksalz, der Formel $PN_2H_4Zn\text{-}S\Theta$ entsprechend:

		Berechnet.	I.	II.
Phosphor	31	21,60	21,82	—
Stickstoff	28	19,52	—	19,29
Wasserstoff	4	2,78	—	—
Zink	32,5	22,65	22,28	—
Schwefel	32	22,30	21,94	—
Sauerstoff	16	11,15	—	—
	143,5	100,00		

Zur Herstellung der Säure selbst wurden zwei Versuche gemacht, es wurde das mit Chlorsilber vermischte Silbersalz mit Salzsäure und das Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff behandelt, die über den Niederschlägen stehenden Flüssigkeiten abfiltrirt und über Schwefelsäure eingetrocknet. Sie reagirten schwach sauer und setzten längere Zeit Schwefel ab, worauf sie aus dem Ammoniumsalz einer amidirten Phosphorsäure zu bestehen schienen. Dass die Säure einige Zeit frei bestehen kann, geht aus der Bereitungsweise hervor.

Statt das Phosphorsulfochlorid mit Ammoniakgas zu behandeln, wurde es in die stärkste wässrige Lösung desselben geworfen. Es entstand eine klare Lösung, die nach der Neutralisation ein dem obigen ähnliches Kupfersalz gab, welches aber 27,7 p.C. Kupfer und 12,2 p.C. Stickstoff enthielt. In der Meinung, es mit einem Gemenge von Kupfer-Thiophosphodiamat und einem weniger amidhaltigen Salze

zu thun zu haben, änderten wir das Verfahren dahin ab, dass wir die concentrirte Ammoniaklösung mit dem gleichen Volum Wasser verdünnten, dann das Phosphorsulfochlorid hineinwarfen und es stark schüttelten. Es verschwand langsam in der Flüssigkeit, die nun folgende Reactionen zeigte.

Mit schwefelsaurem Kupfer entsteht ein gelblichweisser, in Ammoniak oder verdünnter Salzsäure unlöslicher Niederschlag, der beim Trocknen dunkelbraun wird.

Mit Chlorbleilösung ein weisser in verdünnter Salpetersäure löslicher, getrocknet blassgelber Niederschlag.

Mit Chlorcadmium ein dicker weisser, getrocknet blassgelber Niederschlag, löslich sowohl im Ueberschusse einer der beiden Flüssigkeiten wie in verdünnten Säuren und Ammoniak.

Mit schwefelsaurem Zink ein dem Cadmiumsalz ähnlicher Niederschlag.

Mit Zinnchlorür und Chlorkalium ein dicker weisser in Salzsäure löslicher Niederschlag.

Quecksilberchlorid gab das gelbe Quecksilberschwefelchlorid und bei überschüssiger Lösung der schwefelhaltigen Säure das schwarze Sulfid, wodurch sich diese Säure von der vorhergehenden besonders unterscheidet.

Das Kupfer- und das Cadmiumsalz wurden analysirt.

Cadmiumsalz:

	I.	II.	III.
Phosphor	—	13,84	—
Stickstoff	6,24	—	—
Wasserstoff	—	—	0,98
Cadmium	50,17	49,96	—
Schwefel	—	14,50	—

Diess stimmt fast ganz genau mit der für das Cadmium-Thiophosphamat $PNH_2Cd_2SO_2$ nöthigen Zusammensetzung überein:

	Berechnet.	Gefunden.
31	13,90	13,84
		6,24
		0,98
		50,07

...s d. Verlust berechn.)

Bleisalz:

	I.	II.	III.	IV.
Phosphor	—	—	9,52	—
Stickstoff	4,30	—	—	—
Wasserstoff	—	—	—	0,68
Blei	65,00	65,01	65,02	—
Schwefel	—	10,05	—	—

Das Blei-Thiophosphamat $PNH_2Pb_2SO_2$ erfordert:

		Berechnet.	Gefunden.
Phosphor	31	9,75	9,52
Stickstoff	14	4,40	4,30
Wasserstoff	2	0,62	0,68
Blei	207	65,09	65,02
Schwefel	32	10,07	10,05
Sauerstoff	32	10,07	10,44 (aus d. Verlust berechn.)
	318	100,00	100,00

Beide Säuren können als amidirte Sulfoxyphosphorsäuren angesehen werden. Nach Würtz wird, wenn Phosphorsulfochlorid in eine wässrige Lösung von Kali oder Natron gebracht wird, das Salz einer dreibasischen Säure gebildet, welche der Phosphorsäure analog ist, indem in derselben ein Atom Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Diese Säure scheint sich, wenn auch nicht so gut, auch durch Einwirkung des Wassers allein zu bilden. Wenn nun Ammoniak zu gleicher Zeit mit Wasser auf das Phosphorsulfochlorid wirkt, so enthält die gebildete zweibasische Säure NH_2 für HO. Man könnte sie vielleicht Sulfoxyphosphamsäure nennen, um aber den Namen etwas abzukürzen, haben wir sie *Thiophosphamsäure* genannt. Ist aber die Ammoniaklösung sehr stark, oder wirkt erst Ammoniak und dann Wasser auf das Phosphorsulfochlorid ein, so enthält die gebildete Säure zwei Atome NH_2 für zwei HO, ist einbasisch und würde Sulfoxyphosphodiaminsäure oder Thiophosphodiamsäure zu nennen sein. Die Gleichungen, die in den drei Fällen die Zersetzung veranschaulichen sind folgende:

$PCl_3S + 3.H_2O = 3.HCl + PH_3SO_3$, Thiophosphorsäure.

$PCl_3S + NH_3 + 2.H_2O = 3.HCl + P(NH_2)H_2SO_2$, Thiophosphamsäure.

$PCl_3S + 2.NH_3 + H_2O = 3.HCl + P(NH_2)_2HSO$, Thiophosphodiamsäure.

Bei der Darstellung ist nun aber ein grosser Ueberschuss von Ammoniak nöthig, da Ammoniaksalze und nicht freie Säuren gebildet werden, und die Bildung der Thiophosphodiamsäure geht nicht direct vor sich, sondern ist erst secundär.

Wird Phosphorsulfochlorid mit wässrigem Ammoniak zusammengebracht, so nehmen 6 Aequivalente Ammoniak an der Reaction Theil:

$$PCl_3S + 6.NH_3 + 2.H_2O = 3.NH_4Cl + PNH_2(NH_4)_2SO_2,$$

oder bei concentrirterer Ammoniaklösung wahrscheinlich:

$$PCl_3S + 6.NH_3 + H_2O = 3.NH_4Cl + P(NH_2)_2NH_4SO.$$

Bei Anwendung trocknen Ammoniakgases kann man nicht umhin anzunehmen, dass die vier Atome Ammoniak zwei Atome Chlor verdrängen und an ihrer Stelle zwei Atome Amid einsetzen:

$$PCl_3S + 4.NH_3 = 2.NH_4Cl + P(NH_2)_2ClS.$$

Die letztere Verbindung konnten wir nicht von dem mitgebildeten Salmiak trennen, nimmt man aber die Existenz derselben an, so ist die Bildung der Thiophosphodiamsäure daraus durch Wasser sehr einfach, indem nur Chlor durch Wasser ersetzt wird:

$$P(NH_2)_2ClS + H_2O = HCl + P(NH_2)_2HSO.$$

XLIX.

Dissociation des Kohlenoxyds, der schwefligen Säure, der Salzsäure und der Kohlensäure, und Zersetzung des Ammoniaks.

Von

H. Sainte-Claire Deville.

(Compt. rend. t. 60, p. 317.)

In einer früheren Mittheilung (d. J. 89, 385) habe ich gezeigt, wie man die Dissociation (theilweise Zersetzung bei einer zur vollständigen Zersetzung nicht hinreichenden Temperatur)

des Kohlenoxyds mittelst eines besonderen Apparates erreichen könne, dessen Beschreibung ich hier jedoch nicht wiederholen will. Nur so viel sei gesagt, dass derselbe im wesentlichen aus einer Porcellanröhre, die die stärkste Hitze ertragen kann, besteht, durch welche ihrer ganzen Länge nach eine durch einen Wasserstrom fortwährend auf gewöhnlicher Temperatur gehaltene Metallröhre geht. Die beiden Wände des cylindrischen Ringes, in welchem das zu untersuchende Gas sich befindet, können also in ihrer Temperatur um 1500° differiren.

1) *Schweflige Säure.* Lässt man durch diesen Apparat, den ich der Kürze wegen als heisse und kalte Röhren bezeichnen werde, bei einer Temperatur von ungefähr 1200° trockne schweflige Säure, die von Wasser vollkommen verschluckt wird, streichen, so tritt ohne Schwierigkeit eine theilweise Zersetzung derselben in Schwefel und wasserfreie Schwefelsäure ein. Die Metallröhre war von Kupfer und galvanisch versilbert. Silber wirkt selbst bei 300° auf schweflige Säure nicht ein, um so weniger natürlich bei 10°, welche Temperatur das Metall in meinen Versuchen stets hatte. Ist das Gas einige Stunden durch den Apparat gestrichen, so wird die silberne Röhre herausgenommen. Sie ist nun stark von gebildetem Schwefelsilber geschwärzt und ausserdem noch mit wasserfreier Schwefelsäure bedeckt, die aus der Luft sofort Feuchtigkeit anzieht und mit Chlorbaryum einen ziemlich beträchtlichen Niederschlag giebt.

Die schweflige Säure hat sich also dissociirt oder unvollkommen zersetzt, in Schwefel, der sich auf dem Silber abgeschieden, und in Sauerstoff, der, mit der überschüssigen schwefligen Säure unter weiterhin zu bestimmenden Umständen zusammentreffend, dieselbe in wasserfreie Schwefelsäure umgewandelt. Bisher hielt man die schweflige Säure für vollkommen unzersetzbar durch Wärme.

In meiner letzten Abhandlung habe ich auf die grosse Aehnlichkeit zwischen den Wirkungen des elektrischen Funkens und den vermittelst der heissen und kalten Röhre bewirkten Zersetzungen oder Verbindungen aufmerksam

gemacht. Mit jedem Versuch wird diese Aehnlichkeit augenscheinlicher.

So wird die schweflige Säure durch den Funken des Ruhmkorff'schen Apparates in Schwefel und Schwefelsäure zerlegt, wie sich durch zwei sehr einfache Versuche nachweisen lässt. Man füllt zwei kleine Eudiometer mit reiner schwefliger Säure, bringt in das eine einige Tropfen mit schwefliger Säure gesättigter wässriger Chlorbaryumlösung, in das andere etwas Schwefelsäuremonohydrat, und lässt durch beide mehrere Tage lang den elektrischen Funken schlagen*). Das Quecksilber steigt bis zu den Platindrähten, d. h. es verschwindet die ganze Gasmenge, eine beträchtliche Menge Schwefel setzt sich am Glase ab und die entstandene Schwefelsäure fällt entweder als schwefelsaurer Baryt aus oder löst sich in dem Schwefelsäurehydrat unter Bildung von Nordhäuser Schwefelsäure. Der eine von beiden Versuchen lässt die Natur der gebildeten Verbindungen erkennen, der andere zeigt, wie der aus der Chlorbaryumlösung entstehende Wasserdampf auf den Vorgang keinen Einfluss ausübt.

Lässt man den Funken durchschlagen, ohne dass sich ein Absorptionsmittel über dem Quecksilber befindet so zersetzt sich das Gas theilweise unter Abscheidung von Schwefel, hat aber die wasserfreie Schwefelsäure eine gewisse noch nicht näher bestimmte Tension erlangt, so hört die Zersetzung auf. Trotzdem geht aber aus diesem Versuche hervor, dass die Dissociationstension bei der den Gastheilchen durch den elektrischen Funken ertheilten Temperatur ziemlich beträchtlich ist.

Wendet man zu dem Versuche ein Gemisch von 2. Vol. schwefliger Säure und 1 Vol. Sauerstoffgas, über Schwefelsäure stehend, an, so verbinden sich beim Durchschlagen des Funkens beide Gasarten sehr rasch nnd vollständig ohne Abscheidung von Schwefel mit einander zu wasserfreier Schwefelsäure, die von dem Schwefelsäurehydrat aufgenom-

*) Hierbei muss die freie Oberfläche des Quecksilbers stets mit einer Schicht concentrirter Schwefelsäure bedeckt sein, um das Eintreten von Luft in das Eudiometer zu verhindern.

men wird. Diess beweist, dass bei der Dissociation der schwefligen Säure die Bildung von Schwefelsäure secundär ist und erst auf die vorgängige Zersetzung der schwefligen Säure in Schwefel, der sich abscheidet, und in Sauerstoff der sich im Statu nascendi mit der überschüssigen schwefligen Säure verbindet, erfolgt.

2) *Salzsäure.* Bisher war es noch nich gelungen Salzsäuregas durch Hitze in seine Bestandtheile zu zerlegen. Es ist diess leicht begreiflich. Zuerst ist augenscheinlich seine Dissociationstension bei höheren Temperaturen sehr gering und dann verbinden sich Chlor und Wasserstoff so leicht mit einander, dass sie, wenn auch in der Hitze von einander geschieden, doch beim Erkalten nicht wohl frei neben einander bestehen können. Es bedurfte dazu der Hülfe eines Kunstgriffes, den die Anwendung der heissen und kalten Röhren gestattet.

Zuerst wandte ich als kalte Röhre eine silberne an, die mit sehr reinem und empfindlichen Lakmus, wie wir ihn jetzt noch de Luynes' Methode erhalten können, bedeckt war. Das Salzsäuregas, bis auf 1500° erhitzt, färbte ihn stark roth, verursachte eine weitere Aenderung aber nicht. Da aber vollkommen trocknes Chlor nur eine schwache wenn nicht gar keine Wirkung auf trockene Farbstoffe ausübt, so hat der Versuch nur den Werth, zu beweisen, dass die Metallröhre nicht merklich wärmer wird, als das sie durchfliessende Wasser ist, trotzdem die sie umgebende Porcellanröhre so glühend ist, dass das Auge den Glanz des ausströmenden Lichtes nicht ertragen kann.

Ich ersetzte nun die Lakmustinctur durch Quecksilber welches mit dem Silber der Röhre ein spiegelndes Amalgam gab, in welchem das Quecksilber nur in geringer Menge vorhanden sein kann. Pebal und ich habe nachgewiesen, dass Quecksilber in Berührung mit Chlorwasserstoffsäure diese bei 360° nicht angreift, während es das Chlor sehr leicht absorbirt. Bringt man kaltes Quecksilber in eine sehr heisse Atmosphäre, wo man freies Chlor in einem grossen Ueberschuss von Salzsäure vermuthet, so hat man *ein sicheres* und empfindliches Reagens für dasselbe.

Ich liess also zwischen die heisse Röhre von 1500° und die kalte mit Silberamalgam bedeckte von 10° reine, besonders chlorfreie Salzsäure treten und erhielt nach Verlauf einiger Stunden ein sehr gutes Resultat. Das Quecksilber und zum Theil auch das Silber hatten sich auf der Oberfläche mit Chlor verbunden, denn beim Behandeln der Röhre mit Ammoniak schwärzte sie sich und es löste sich etwas Chlorsilber auf.

Es hatte sich also Chlor gebildet, und bei einem mit besonderer Sorgfalt angestellten Versuche gelang es mir, einige Cubikcentimeter eines brennbaren stark wasserstoffhaltigen Gases aufzufangen. Jedoch sind diese Mengen von Chlor und Wasserstoff so gering, dass man für die Salzsäure eine wenn auch merkliche, so doch nur äusserst schwache Dissocionstension bei 1500° annehmen muss.*)

Der elektrische Funke hat genau dieselben Wirkungen. Als nämlich der Funken eines Ruhmkorff'schen Apparates vier Tagen lang durch ein, mit reinem, über Quecksilber sich befindenden Salzsäuregas gefülltes Eudiometer schlug, so verringerte sich Anfangs das Volumen, zugleich trübte sich die Oberfläche des Quecksilbers, indem sich Chlorür bildete, und blieb dann unveränderlich, ebenso wie die Einwirkung auf das Quecksilber aufhörte. Die Analyse des schliesslich vorhandenen Gases zeigte die Gegenwart von Wasserstoff an.

		Zersetzte Menge.
Volumen des Salzsäuregases	312	
Volumen des Gases nach dem Ueberschlagen der Funken	290	0,07
Volumen des Wasserstoffs	13	
Berechnetes Volumen des Wasserstoffs	11	

Es entspricht diess Resultat, wie ich weiterhin nachweisen werde, einer äusserst geringen Dissociationstension.

3) *Kohlenoxyd.* In meiner früheren Mittheilung zeigte

*) Bei sehr hoher Temperatur findet man auf der Oberfläche der kalten Röhre ein pulveriges Gemisch von Chloraluminium und Chlorkalium, *entstanden durch Einwirkung der Salzsäure auf den die Porcellanröhre bedeckenden* Feldspath.

ich, wie es mittelst der heissen und kalten Röhren möglich sei, das Kohlenoxyd zu Kohlensäure und Kohle zu dissociiren, es muss also das Kohlenoxyd selbst bei Anwesenheit von Kohle sich theilweise in Kohlensäure umwandeln können.

Lässt man durch eine tarirte Glasröhre, die mit einer gewogenen Menge gut in Kohlenoxydgas ausgeglühten Lampenrusses gefüllt ist, vollkommen reines Kohlenoxydgas streichen und fängt es dann über Barytwasser oder in Kali mittelst eines Liebig'schen Kugelapparats auf, so ist leicht eine Gewichtszunahme an Russ durch den gebildeten Kohlenstoff, so wie die dem entsprechende Menge Kohlensäure in den Absorptionsgefässen nachzuweisen.

Bei der Temperatur des schmelzenden Glases ist diese Dissociation noch sehr unbedeutend, ich erhielt während einer mehrstündigen Arbeit nicht mehr wie 4 Milligrm. Kohlenstoff und 18 Milligrm. Kohlensäure, ersetzt man aber das Glas durch Porcellan und bestimmt nur die Kohlensäure, so kann man bei einer noch unter dem Schmelzpunkt des Silbers liegenden Temperatur sehr rasch mehrere Decigramme Kohlensäure aus 10 bis 15 Liter Kohlenoxydgas erhalten. Diess beweist die Anfangs paradox scheinende Ansicht, dass Kohlenoxydgas, mit Kohle in Rothglühhitze zusammenkommend, sich theilweise in Kohlensäure umwandelt.

Aus meinen früheren Versuchen geht auch hervor, dass Kohlensäure sich bei hoher Temperatur und überschüssigem Sauerstoff dissociiren lässt, folglich muss ein Gemenge von Kohlensäure und Sauerstoff, welches durch eine rothglühende Röhre streicht, Kohlenoxyd enthalten. Diese nicht minder wie die obige paradox erscheinende Voraussetzung wird doch durch die Arbeiten von Dumas und Stas über das Aequivalent des Kohlenstoffs bestätigt. Sie fanden, dass Diamant, Graphit, Kohle beim Verbrennen in überschüssigem Sauerstoff niemals reine Kohlensäure, sondern stets ein Gemisch derselben mit beträchtlichen Mengen Kohlenoxydgases gaben, so dass sie, um ein für Kali vollkommen absorbirbares Gas zu erhalten, das Gemisch über rothglühendes Kupferoxyd leiten mussten.

Der elektrische Funke zeigt alle diese Dissociationserscheinungen noch viel deutlicher; man würde dieselben damit messen können, wenn man die Temperatur kennte, die der Funke den umgebenden Gastheilchen mittheilt, und die von der specifischen Wärme und der Dichtigkeit des Gases abhängen.

Als der Funke 72 Stunden lang durch ein mit 220 Maasstheilen Kohlenoxydgas gefülltes Eudiometer geschlagen, hatte sich das Volumen auf 217 oder 217,5 verringert, in dem nun vorhandenen Gase waren 5 Maasstheile Kohlensäure enthalten, also durch den Funken im Ganzen nur 22 Tausendstel Kohlenoxydgas zerlegt. Die Dissociationstension des Kohlenoxyds ist folglich selbst bei ziemlich hoher Temperatur sehr gering wie es auch aus den Versuchen mit den heissen und kalten Röhren hervorgeht, sie reicht aber doch hin, um durch fortwährendes Erneuern derselben das Kohlenoxyd in Kohlensäure und Kohle zerlegen zu können.

Diess erreicht man durch eine gesättigte Lösung von Kali, die man in das Eudiometer übers Quecksilber bringt. Die Spitze der Röhre füllt sich mit leichten Flocken von Kohlenstoff an, die man von Zeit herunter klopft, um dem Funken freien Uebergang zu gestatten, und das Quecksilber steigt bis zu den Platindrähten. Das Kohlenoxyd hat sich geradeauf in Kohle, die sich an den Wänden abgesetzt, und in Kohlensäure, die von der Kalilauge verschluckt worden, zerlegt, wozu bei ziemlich schwachem Strom fünf bis sechs Tage erforderlich sind.

4) *Kohlensäure.* Nach den hierüber von mir angestellten Versuchen muss die Dissociationstension der Kohlensäure bei ungefähr 1200° schon ziemlich beträchtlich sein. So wurde schon nach drei Tagen durch den elektrischen Funken das Gas um den siebenten Theil seines Volumens ausgedehnt, und da diess genau die Hälfte der zersetzten Kohlensäure beträgt, so muss sie 0,28 des angewandten Volumens entsprechen. Das Gas bestand nach dem Versuche *aus:*

		Volumverhältnisse.
Sauerstoff	12,2	1
Kohlenoxyd	24,0	2
Kohlensäure	63,8	5
	100,0	

Vollständig wird die Zersetzung der Kohlensäure, wenn über dem Quecksilber sich eine Phosphorkugel befindet. Nach einigen Tagen findet man dann statt der Kohlensäure ein gleiches Volumen reines Kohlenoxydgas, besonders wenn vermittelst einiger Kohlen der Phosphor von Zeit zu Zeit geschmolzen und so seine Oxydabilität erhöht wurde. Dabei kann es vorkommen, dass der Phosphor unter Bildung von Phosphorsäureflocken lebhaft brennt. Bereits nach 24 Stunden ist die Zersetzung ziemlich vollständig vor sich gegangen, wie folgende Analyse zeigt:

Unzersetzte Kohlensäure	36
Reines Kohlenoxyd	290
	326

5) *Ammoniak.* Unterwirft man Ammoniakgas einer mehrstündigen Einwirkung des elektrischen Funkens, bis sich das Volumen gerade verdoppelt hat, so wird von Wasser, welches in das Eudiometer eingeführt wird, nichts oder sehr wenig absorbirt, die Zersetzung scheint also vollständig vor sich gegangen zu sein, bringt man aber statt des Wassers einige Blasen Salzsäuregas in die Röhre, so entsteht in dem Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff ein leichter, deutlich sichtbarer Nebel. Die Zersetzung kann also nicht vollständig sein, wie sich auch leicht aus folgendem Versuch erklären lässt. Nach möglichst vollständiger Zersetzung eines Volumens Ammoniakgas durch den Funken, wobei man zwei Volumina eines Gemisches von Stickstoff und Wasserstoff erhält, bringt man in das Eudiometer ein Volumen Salzsäuregas, und lässt von neuem acht bis zehn Stunden lang den Funken durchschlagen. Der obere Theil des Apparats ist nun mit Salmiak bedeckt und das Quecksilber ist bis zu den Platindrähten gestiegen.

Will man noch genauer arbeiten, so ist es besser, in das Gasgemisch etwas weniger als die Hälfte Salzsäuregas einzuführen und den Funken so lange überschlagen zu

lassen, als das Quecksilber noch steigt. Den Rückstand analysirt man dann. Ein Versuch ergab:

				Verhältniss.
Angewandtes Ammoniakgas	53		53	1
Stickstoff und Wasserstoff nach dem Ueberschlagen d. Funkens	106		106	2
Hinzugefügte Salzsäure	47	47		
Rückstand (Stickstoff u. Wasserstoff)	$11 \times \frac{1}{2}$	5,5	52,5	1

Lässt man durch den Apparat mit heisser und kalter Röhre ein wohlgereinigtes Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff, erhalten durch Zersetzung von Ammoniak mittelst rothglühenden Kupfers und Salzsäuregas, in ziemlich äquivalenten Mengen gehen, so gelingt es, auf der kalten Röhre einen geringen Niederschlag von salzsaurem Ammoniak zu erhalten.

Wird grössere Genauigkeit verlangt, so muss man die Gase vor und nach dem Mischen durch lange, kalte, mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein gefüllte Röhren gehen lassen; um in dem in seiner Zusammensetzung ziemlich complicirten Absatze*) auf der kalten Röhre das Ammoniak nachzuweisen, befeuchtet man ihn mit starker Kalilauge, durch den Geruch, so wie die weissen Nebel, welche sich beim Annähern eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes bilden, ist dasselbe leicht zu erkennen.

Die merkwürdige Aehnlichkeit zwischen der Wirkung des elektrischen Funkens und der der heissen und kalten Röhren, der Einfluss einer plötzlichen Erkaltung nach starkem Erhitzen ist also noch weiter nachgewiesen.

---

*) Es finden sich darin Bestandtheile des Feldspaths vom Porcellan (s. oben). Diess ist ein für die völlige Ausbildung der Erscheinung sehr hinderlicher Umstand, indem dadurch die Leitungsfähigkeit der kalten Röhre sehr rasch verringert wird und der Salmiak sich nur unmittelbar auf der metallischen Oberfläche selbst absetzt.

L.

Ueber das Verschwinden brennbarer mit Sauerstoff gemengter Gase während der langsamen Verbrennung des Phosphors.

Von

Boussingault.

(Compt. rend. t. 58, p. 777.)

Um geringe Mengen brennbarer Gase in einem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff zu bestimmen kann man sie direct verbrennen, nachdem man etwas Wasserstoff oder Knallgas zugesetzt hat. Diese Methode lässt hinsichtlich der Genauigkeit nichts zu wünschen übrig, man muss aber mit ziemlichen Mengen Gas arbeiten, und natürlich wegen der geringen Volumverminderung nach der Verpuffung Temperatur und Barometerstand mit der grössten Schärfe beobachten. Wenn der Sauerstoff in dem Gasgemenge sehr vorwaltet, wenn z. B. nur einige Procent Stickstoff vorhanden sind, so kann man die Analyse dadurch sehr vereinfachen, dass man den Sauerstoff vorher absorbiren lässt.

Es sind bis jetzt nur zwei Substanzen bekannt, welche eine solche Absorption bei gewöhnlicher Temperatur schnell und vollständig bewirken: das pyrogallussaure Kali und der Phosphor. Ersteres absorbirt sowohl den reinen als auch den gemengten Sauerstoff, der Phosphor verhält sich dagegen anders. In atmosphärischer Luft verbrennt derselbe, wenn die Temperatur nicht unter $9-10^0$ liegt, langsam unter Bildung weisser Dämpfe, er leuchtet alsdann im Dunkeln. Dagegen findet diese langsame Verbrennung nicht statt in einem Gemenge aus 2 Vol. Sauerstoff und 1 Vol. Stickstoff oder in reinem Sauerstoffgas bei gleicher Temperatur und gleichem Druck.

Hat man es mit einem an Sauerstoff sehr reichen und an brennbaren Gasen armen Gasgemenge zu thun, so ist

die Anwendung des Phosphors wegen eintretender starker Temperaturerhöhung zu vermeiden, weil dabei nothwendig das brennbare Gas zersetzt würde. Man erreicht dagegen den Zweck, wenn man dem Gemenge das 3—4fache Volumen Kohlensäure zusetzt, und nun den Sauerstoff in der Kälte durch Phosphor absorbiren lässt. Der Phosphor verbrennt alsdann in diesem Gemenge gerade wie in atmosphärischer Luft unter Verbreitung weisser Dämpfe und Leuchten im Dunkeln. Die zugefügte Kohlensäure wird später durch Kali weggenommen.

Jede dieser drei Methoden: directe Verbindung, Verbrennung nach Anwendung von pyrogallussaurem Kali und Verbrennung nach Anwendung von Phosphor in der Kälte, giebt übereinstimmende Resultate; dagegen zeigen sich ziemliche Differenzen, wenn man dasselbe Gasgemenge vergleichsweise nach allen drei Methoden untersucht, wie der Verf. schon 1862 bei seinen Vegetationsversuchen (d. Journ. **93**, 1) zu beobachten Gelegenheit hatte.

So fanden sich in dem Gase, welches die unter Wasser befindlichen Blätter des Kirschlorbeers im Sonnenlichte entwickelten, durch directe Verbrennung und Wegschaffen der letzten Spuren CO_2 durch Kali 0,006—0,007 Kohlenoxydgas; bei Anwendung von pyrogallussaurem Kali und nachheriger Verbrennung ergab sich ein viel grösserer Gehalt an Kohlenoxydgas, was darauf hindeutet, dass das Pyrogallat, indem es sich oxydirt, eine gewisse Menge brennbares Gas erzeugt (vergl. dies. Journ. **92**, 330 u. 490; **93**, 128), und bei Verbrennung nach Anwendung von Phosphor in der Kälte fand sich stets viel weniger, manchmal gar kein Kohlenoxyd.

Dieses letzte Resultat veranlasste den Verf. zu specielleren Versuchen über diesen Gegenstand. Er füllte eine Glocke theilweise mit Stickstoff, der 1 C.C. Kohlenoxyd enthielt, schob dann ein Stück Phosphor hinein und liess nun so viel Sauerstoff zutreten, dass der Phosphor langsam verbrennen konnte. Nachdem man 200 C.C. Sauerstoff hatte zutreten lassen, wurden $\frac{3}{4}$ des Stickstoffs ins Eudiometer gebracht, wobei man aber kein Kohlenoxydgas mehr fand. Dieses Verschwinden des Kohlenoxydgases während der

langsamen Verbrennung des Phosphors ist jedenfalls dem dabei auftretenden activen Sauerstoff zuzuschreiben, der ja bekanntlich nach Schönbein's Versuchen sogar Stickstoff zu verbrennen vermag.

Die nachfolgenden Versuche sind auf folgende Weise angestellt worden. Man brachte in eine mit Quecksilber abgesperrte Glocke atmosphärische Luft oder reine Kohlensäure, dann ein gewisses Volum brennbares Gas, darauf Sauerstoff, und nachdem man die Gase durch Schütteln der Glocke gemischt hatte, ein Stück Phosphor, entweder frei oder an einem Platindraht befestigt, von dem man sich überzeugt hatte, dass er keine katalytische Kraft ausübt. Ausser dem Phosphor muss man aber noch etwas Wasser in die Glocke bringen, weil sonst die langsame Verbrennung nicht längere Zeit andauert. Zu Anfange eines jeden Versuchs wurde so viel Sauerstoff zugesetzt, dass der Phosphor langsam verbrennen konnte, und nach dem jeweiligen Verschwinden durch neuen ersetzt. Wenn auch der zuletzt zugesetzte Sauerstoff absorbirt war, liess man Kalilauge in die Glocke treten, zur Entfernung der phosphorigen Dämpfe und der Kohlensäure und verglich nun das übrig bleibende Gasvolumen mit dem ursprünglichen, wodurch man die Menge des verschwundenen Gases kennen lernte. In folgenden Versuchen sind die Resultate auf 0° und 0,76 M. Druck berechnet.

Nichtbrennbares Gas in C.C.	Darin C.C. O.	Darin C.C. N.	Brennbares Gas in C.C.	Verschwundenes brennbares Gas in C.C.	Menge d vom Phosphor verzehrten Sauerstoffs in C.C.
55,47 atmosph. Luft	11,67	43,84	6,46 CO	0,86 CO	11,67
90,67 „ „	19,01	71,66	7,33 „	1,48 „	19,01
88,89 „ „ u. 42 C.C. Sauerst.	18,63	70,26	4,31 „	2,97 „	68,63
89,26 atmosph. Luft u. 42 C.C. Sauerst.	18,71	70,55	3,62 „	3,40 „	60,71
92,38 atmosph. Luft u. 100 C.C. Sauerst.	19,36	73,02	3,79 „	3,69 „	119,36
87,75 atmosph. Luft	18,39	69,36	9,76 H	1,06 H	18,39
10,40 Knallgas	3,47		6,93 „	Alles	3,47
47 Sauerst. (auf 3 Mal)			69,44 CO	3,27 CO	47,00

Nichtbrennbares Gas in C.C.	Brennbares Gas in C.C.	Verschwundenes brennbares Gas in C.C.	Menge d. vom Phosphor verzehrten Sauerstoffs in C.C.
54 Sauerst. (auf 5 Mal)	90,81 CO	5,07 CO	54
230 „	70,48 „	10,04 „	230
112 „	70,56 H	2,02 H	112
130 „ u. 85 Kohlens.	4,04 CO	3,06 „	130
104 „ „ 94 „	7,91 „	5,13 „	104
249 „ (nach u. nach) u. 250 Kohlensäure	4,27 „	Alles	249
284 Sauerst. (nach u. nach) u. 250 Kohlens.	4,04 H	0,44 „	284

Diese Beobachtungen wurden unter ganz ähnlichen Verhältnissen gemacht, wie die sind, wenn es sich um Entfernung einer beträchtlichen Menge Sauerstoff durch langsame Verbrennung von Phosphor handelt. Es kam dabei häufig vor, dass 500 C.C. Sauerstoff, die nur mit einigen C.C. Stickstoff gemengt waren, durch Absorption entfernt werden mussten; diess gelingt aber nur, wenn man dabei Kohlensäure anwendet, weil man nur durch diese ein Gasgemenge erhält, in welchem die langsame Verbrennung des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Man bringt in eine 350—400 C.C. fassende und mindestens 5 Centim. weite Glocke 250 C.C. CO_2, 50 C.C. O und 5—6 C.C. Wasser und ersetzt den Sauerstoff, wenn derselbe verzehrt ist, durch neuen, was oft mehrere Tage erfordert. Man darf die Operation nicht beschleunigen. Wenn das Gasvolumen zu gross wird, so hat man eine Entzündung des Phosphors zu befürchten, wodurch die schon erwähnte theilweise Zersetzung des brennbaren Gases eintritt. Es ist zur Vermeidung dieses Uebelstandes überhaupt zweckmässig, so viel Wasser zuzufügen, dass der Phosphor zum Theil unter Wasser liegt, also so zu verfahren, wie es am günstigsten für Bereitung des Ozons ist. Nichtsdestoweniger glaubt der Verf. doch nicht als bewiesen annehmen zu können, dass dieses Verschwinden des brennbaren Gases durch auftretenden activen Sauerstoff bewirkt werde.

LI.

Ueber Chlorphosphorstickstoff und seine Zersetzungsproducte.

Die von Wöhler und Liebig entdeckte Verbindung $P_3N_2Cl_5$ ist bekanntlich im Jahre 1850 neuerdings von Gladstone dargestellt und untersucht worden. Bei der Einwirkung von Alkalien, Wasser und Aether beobachtete der englische Gelehrte ihre Zerlegung in verschiedene Producte, unter denen er zwei neue Säuren, die Deutazophosphorsäure und die Azophosphorsäure isolirte, jedoch nicht in hinlänglich reinem Zustande. Die für die erstere gegebene Formel $\dot{H}_3P_3N_2O_5$ und die der zweiten $\dot{H}_3P_2NO_5$ hat später Laurent eben so wie die Formel des Chlorstickstoffs willkührlich geändert, lediglich auf die damals von Gladstone mitgetheilten etwas schwankenden analytischen Daten fussend. Neuerdings haben nun Gladstone und Holmes (Journ. Chem. Soc. [2.] II, 225) diese Untersuchungen wieder aufgenommen, da sie neue mehr Ausbeute liefernde Darstellungsweisen der Säuren aufgefunden haben, unter welche auch die von Schiff beschriebene (s. dies. Journ. **72**, 331) gehört.

Den *Chlorphosphorstickstoff* gewannen die Verf. jetzt nach einer etwas abgeänderten Methode, nämlich durch gelindes Erhitzen des weissen Präcipitäts (Quecksilberamidchlorid) mit Fünffach-Chlorphosphor, Ausziehen des gebildeten Salmiaks und Quecksilberchlorids mit Wasser und des Chlorphosphorstickstoffs mit Aether, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, dann hinterbleibt Chlorphosphamid ungelöst.

Der Chlorphosphorstickstoff krystallisirt in rhombischen Prismen des zweigliedrigen (1 + 1 axigen) Systems, welche das Axenverhältniss $a : b : c = 0{,}4404 : 1 : 1{,}852$ und die Combinationen $\infty a : \infty b : c$, $\infty a : b : c$, $\infty a : b : \frac{1}{2}c$, $\infty a : b : \frac{1}{3}c$ und $\infty a : b : \frac{1}{4}c$ besitzen. Prismenwinkel von $a = 132^0, 28'$, Neigung von $(\infty a : b : c) : c = 118^0, 22'$. Die optischen Axen, welche in der geraden Endfläche liegen, machen *mit* einander einen Winkel von $23^0, 20'$ und dieser wird

durch die Axenebene a/c halbirt. [In den obigen krystallographischen Bezeichnungen bedeutet a die erste kürzere) Nebenaxe. D. Red.]

Das spec. Gew. des Chlorphosphorstickstoffs ergab sich so gut als es die schwer netzbare Substanz zu bestimmen erlaubte, zu 1,98.

Man kennt nun drei Methoden, um aus dem Chlorphosphorstickstoff die Deutazophosphorsäure (Biazophosphorsäure) zu bereiten. Darunter ist die von Schiff, Ammoniak auf wasserfreie Phosphorsäure wirken zu lassen, die kürzeste, aber sie liefert ein schwer von Metaphosphorsäure und anderen Säuren zu reinigendes Präparat. Das Verfahren von Würtz, Phosphoroxychlorid mit trocknem Ammoniak zu behandeln, kann dazu dienen, das mit Ammoniak genau neutralisirte Product zur Fällung einiger unlöslicher Metallsalze der Säure zu verwenden. Am reinlichsten erhält man die Säure an Kali gebunden, wenn Chlorphosphorstickstoff mit weingeistiger Kalilösung zersetzt wird. Hierbei giebt der Chlorphosphorstickstoff seinen vollen theoretischen Betrag an Säure.

Die Zweifel, welche noch über die Zusammensetzung des Chlorphosphorstickstoffs walteten, ob er nach seinen Entdeckern $P_3N_2Cl_5$ oder nach Laurent $PNCl_2$ sei, haben die Verf. durch neue Analysen zu heben gesucht. Sie zersetzten einerseits die bei 100° getrockneten Krystalle in alkoholischer Lösung durch concentrirtes wässriges Ammoniak, dampften zur Trockne, lösten wieder in Wasser und fällten zuerst in der angesäuerten Lösung das Chlor mittelst Silbersalz und im Filtrat nach mehrstündigem Kochen mit Salzsäure die aus der Biazophosphorsäure entstandene dreibasige Phosphorsäure mittelst Magnesiamixtur; andererseits zerlegten sie die weingeistige Lösung mit reinem Natron, kochten mit überschüssiger Salzsäure und fällten das aus dem Stickstoff entstandene Ammoniak mittelst Platinchlorid. Das Resultat der Analysen stimmte besser mit Laurent's Formel als mit der Wöhler's und Liebig's.

					Berechnet nach P_3N_2Cl.	nach $PNCl_2$
P	26,29	25,96	26,44		31,15	26,72
N	—	—	—	11,73	9,38	12,07
Cl	60,72	61,15	61,02		59,46	61,21

Das Atomgewicht des Chlorphosphorstickstoffs kann bei mangelnden Verbindungen desselben nicht controlirt werden, aber wenn man aus der Dampfdichte, die = 12,21 ist, schliessen darf, so muss er die Formel $P_3N_3Cl_6$ bekommen, diese verlangt 12,10.

Für die Formel n.$PNCl_2$ stimmt auch die Zersetzung der Deutazophosphorsäure in Azophosphorsäure besser als für die Formel $P_3N_2Cl_5$; denn 0,483 Grm. Chlorphosphorstickstoff gaben mit Ammoniak und schwefelsaurem Eisenoxyd versetzt beim Ansäuern und Kochen 0,518 Grm. azophosphorsaures Eisenoxyd, entsprechend 0,139 Grm. Phosphor, wenn die Zusammensetzung = $Fe_2O_3P_2NO_{10}\dot{H}_8$ gegenommen wird, und 0,129 Grm., wenn sie = $Fe_2P_2NH_2O_{12}\dot{H}_2$ genommen wird. Der Chlorphosphorstickstoff von der Formel $P_3N_2Cl_5$ enthält in 0,483 Grm. 0,150 Grm. Phosphor, der von der Formel $PNCl_2$ 0,129 Grm. Daraus ergiebt sich nun ferner, dass die früheren Gleichungen für die Umsetzung des Chlorphosphorstickstoffs in Deutazo- und Azophosphorsäure nicht richtig waren, wenigstens sicherlich nicht die Formeln für die beiden Säuren und deshalb haben die Verf. eine Anzahl ihrer Salze von Neuem untersucht, auf Grund deren Analysen in der That die Zusammensetzung eine andere wird. Es bestätigt sich, was Laurent schon früher geahnt hatte, dass die Deutazophosphorsäure richtiger als Pyrophosphodiaminsäure und die Azophosphorsäure als Pyrophosphaminsäure zu betrachten sei. Dann lauten die Gleichungen für ihre Bildung so:

$$2.P_3N_3Cl_6 + 30\dot{H} = 12HCl + 3(P_2N_2H_6O_{10})$$

Chlorphosphorstickstoff. — Pyrophosphodiaminsäure.

$$P_2O_{10} + 2.NH_3 = P_2N_2H_6O_{10}.$$

$$2.PCl_3O_2 + 2.NH_3 + 6\dot{H} = 6.HCl + P_2N_2H_6O_{10}$$

und

$$P_2N_2H_6O_{10} + 2\dot{H} = P_2NH_5O_{12} + NH_3$$

Pyrophosphamins.

oder als Salz:

$$P_2N_2H_4R_2O_{10} + RCl + 2\dot{H} = P_2NH_2R_3O_{12} + NH_4Cl.$$

Deutazophosphorsäure (Pyrophosphodiaminsäure). Von den Salzen dieser Säure haben die Verf. ausser dem schon früher analysirten Barytsalz noch das Silber- und Zinksalz untersucht.

Das *Silbersalz* wurde in folgender Weise dargestellt. Chlorphosphorstickstoff in Alkohol mit Ammoniak zersetzt gab eine Lösung, aus welcher nach Neutralisiren desselben das Silbersalz neben Chlorsilber vermittelst Silbernitrat niedergeschlagen wurde. Das nur wenig in Wasser lösliche deutazophosphorsaure Silberoxyd gestattete Auswaschen mit kaltem Wasser, und der Niederschlag im Vacuo getrocknet und gewogen gab an kochende Salpetersäure das letztere Salz ab. In der salpetersauren Lösung bestimmte man das Silber und die dreibasige Phosphorsäure wie gewöhnlich, in anderen Proben auch den Stickstoff als Platinsalmiak (s. oben). Das Resultat war:

									Berechn.
Ag_2	53,94	54,33	—	54,12	—	55,98	—	54,7	55,38
P_2	15,91	15,72	—	15,59	—	15,50	—	—	15,89
N_2	—	—	7,05	—	6,87	—	—	7,67	7,18
H_4	—	—	—	—	—	—	0,91	—	1,03
O_{10}	—	—	—	—	—	—	—	—	20,52

Das mittelst wasserfreier Phosphorsäure und Ammoniak bereitete Silbersalz gab zu wenig Stickstoff und war mehr metaphosphorsaures Salz. Aus Schiff's Analysen lässt sich, da er den Stickstoffgehalt nicht ermittelte, kein sicherer Schluss machen, denn der Gehalt an Phosphor und Metall ist in einem phosphaminsauren Salz derselben Base nahezu der gleiche.

Das *Zinksalz* ist ein in Säuren leicht und in Ammoniaksalzen einigermaassen löslicher gallertartiger Niederschlag, getrocknet ein weisses Pulver, welches aus $P_2N_2H_4Zn_2O_{10}$ besteht.

			Berechnet.
Zn_2	26,84		27,20
P_2	25,41		25,94
N_2	—	11,77	11,72

Das *Barytsalz*, $P_2N_2H_4Ba_2O_{10}$, ebenfalls gelatinös, trocknet zu einem weissen erdigen Pulver zusammen:

			Berechnet.
Ba_2	43,81	44,04	44,08
P_2	—	18,94	19,91
N_2	8,94	—	9,00

Azophosphorsäure (Pyrophosphaminsäure). Da einige der Metallsalze dieser Säure in saurer Lösung sehr beständig sind, so kann man dieselben sehr rein darstellen.

Das *Eisenoxydsalz*, dessen Bereitung und Analyse schon früher von Gladstone mitgetheilt ist, analysirten die Verf. noch einmal und zwar auf folgende Art: Das bei 100° getrocknete Salz, welches sehr hygroskopisch und schwer ganz trocken zu erhalten ist, wurde mit Natronlauge zersetzt, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt, gekocht und darin wie gewöhnlich die dreibasige Phosphorsäure ermittelt. Das ausgefällte Eisenoxyd löste man nochmals und fällte es mit Ammoniak wieder. Der Wasserstoff wurde in einer Verbrennungsanalyse und der Stickstoff als Platinsalmiak bestimmt. Das Salz wurde sowohl aus dem Chlorphosphorstickstoff, wie auch aus Phosphoroxychlorid und wasserfreier Phosphorsäure bereitet, und gab nach allen drei Darstellungsweisen bei der Analyse übereinstimmende Resultate für die Zusammensetzung $Fe_2P_2NH_2O_{12} + 2\dot{H}$:

									Frühere Anal.	Berechnet.
Fe_2	21,60	21,96	22,09	22,32	—	—	—	—	23,83	22,58
P_2	23,96	23,98	—	25,44	—	—	—	—	25,30	25,00
N	—	5,16	—	—	5,63	5,40	—	—	5,45	5,65
H_4	—	—	—	—	—	—	1,83	1,91	1,87	1,61
O_{14}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	45,16

Das von Schiff untersuchte Eisensalz ist ohne Zweifel dasselbe, obgleich er es als Eisenoxydulsalz der Deutazophosphorsäure ansieht.

Das *Kupferoxydsalz*, $P_2NH_2Cu_3O_{12} + 2\dot{H}$, stimmt schon nach den älteren Analysen mit der vorstehenden Formel überein, deshalb haben es die Verf. nicht noch einmal analysirt.

Das *Zinksalz* scheidet sich aus der von dem ausgefällten deutazophosphorsauren Zinkoxyd abfiltrirten Flüssigkeit,

welche überschüssiges Ammoniak, Chlorzink und noch Deutazophosphat enthält, beim Kochen als weisses körniges Pulver aus. Dieses besteht aus $P_2NH_2Zn_3O_{12}$.

			Berechnet.
Zn_3	35,63		35,91
P_2	22,28		22,83
N	—	5,12	5,16

Das *Barytsalz*, wie das Zinksalz dargestellt, ist ein weisser körniger Niederschlag, unlöslich in Essigsäure, leicht löslich in Salz- oder Salpetersäure. Es besteht aus

$P_2NH_2Ba_3O_{12}$.

					Berechnet.
Ba_3	53,85	53,95	54,08	53,74	54,21
P_2			16,38		16,32
N				3,64	3,68

LII.

Ueber die Oxyde des Mangans.

Die vor mehreren Jahren von Schneider (Pogg. Ann. **107**, 605) gemachte Beobachtung, dass ein Oxyd des Mangans, wenn es in Sauerstoffgas geglüht wird, nicht in Manganoxyduloxyd, sondern in Manganoxyd übergehe, veranlasste W. Dittmar die Ursache dieser unerwarteten Erscheinung aufzusuchen (Journ. Chem. Soc. [2.] II, 204).

Augenscheinlich bot sich nur folgende Alternative dar: entweder unterscheidet sich der künstlich dargestellte Sauerstoff von dem der Luft in gewissen Beziehungen (denn auf einen Einfluss des Stickstoffs kann man schwerlich fallen), oder die zu entstehende Oxydationsstufe des Mangans hängt von der Tension des Sauerstoffs sowohl wie von der Temperatur ab. Da diese letztere Annahme die weitaus natürlichste war, so hat der Verf. seine Experimente in dieser Richtung angestellt.

Zuvor aber machte er drei Versuche, in welchen er bei *dunkler Rothgluth* über reines Mangansuperoxyd in dem einen Fall Stickstoff, im anderen Luft, im dritten Sauerstoff

leitete und dieselbe Operation noch einmal wiederholte. In allen diesen Fällen entsprach das schliesslich durch Reduction des Glühproducts gewonnene Manganoxydul reinem Manganoxydul. Diess führte natürlich den Verf. zunächst auf den Gedanken, dass Schneider bei derselben Temperatur, wie er, seine Versuche angestellt habe, und dass also blos die Temperatur es sei, von welcher die Oxydationsstufe des Mangans abhängt.

Inzwischen überzeugte er sich doch nachher, dass selbst in den höheren Temperaturen der hellen Rothgluth, bei welchen im Luftstrom entschieden stets Mn_3O_4 entsteht, im Sauerstoffstrom das Manganoxyd $\dot{M}n$ beständig bleibt und diess bestätigte sich auch durch alle späteren Experimente, in denen die strengste Hitze eines Hofmann'schen Gasofens in Anwendung kam. Es war also nun nur noch die Aufklärung in der Differenz der Tensionen zu suchen.

Es wurden sowohl Sauerstoff und Stickstoff allein, als auch deren Gemisch, in Gestalt von Luft (worin bekanntlich Sauerstoff $\frac{1}{5}$ Atmosphäre Tension hat), ferner Gemische aus Luft mit Zusatz von etwa $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{15}$ und $\frac{1}{5}$ Volum Sauerstoff unter zeitigem Barometerdruck und unter vermindertem Druck über hellrothglühendes Mangansuperoxyd geleitet und das gewogene Product der Erhitzung im Wasserstoffstrom reducirt und gewogen. Hierbei stellten sich folgende Ergebnisse heraus:

1) Die auf 1 Aeq. Mangan aufgenommenen Mengen Sauerstoff betrugen entweder das $1\frac{1}{2}$fache oder das $1\frac{1}{3}$fache, es existirt also keine intermediäre Oxydationsstufe. Man kann leicht unterscheiden das schwarze Manganoxyd vom braunen Manganoxyduloxyd. Bisweilen erhielt man neben überwiegender Menge des letzteren ein wenig schwarzes Oxyd, aber niemals beide unter einander gemischt.

2) In allen Fällen, wo Mn_3O_4 entstand, betrug die bezügliche Tension des Sauerstoffs zwischen 0 und 0,21 Atmosph.

3) In den Versuchen, in welchen Mn_2O_3 resu
trug die Tension des Sauerstoffs zwischen 0,26 u

Um die Grenze des Drucks zu ermitt
welcher in den hohen Temperaturen des H

Gasofens über Schmelzhitze des Aluminiums, unter der des Silbers, das Mn_3O_4 entsteht, und oberhalb welcher Mn_2O_3 sich bildet, wurden verschiedene Experimente mit Luft im Gemenge mit Sauerstoff unter genau geregeltem Druck angestellt. Das Resultat derselben war:

1) Bisweilen entstand reines Manganoxyd, bisweilen reines Manganoxyduloxyd, bisweilen beide neben einander, jedoch so, dass das eine von ihnen bedeutend vorwaltete.

2) Manganoxyd allein oder wenigstens in überwiegender Menge entstand, wenn der bezügliche Druck des Sauerstoffs zwischen 6,90 und 7,38 Zoll Quecksilberhöhe betrug.

3) Manganoxyduloxyd allein oder in vorwaltender Menge bildete sich bei einem Druck des Sauerstoffs zwischen 6,87 und 7,07 Zoll Quecksilberhöhe.

4) In gewissen Mischungen aus Stickstoff und Sauerstoff, in denen bei einer bestimmten Temperatur und Tension Manganoxyd beständig ist, entsteht sogleich Manganoxyduloxyd, sobald die Tension des Sauerstoffs bei sonst gleich bleibenden übrigen Bedingungen sich ein wenig vermindert.

LIII.

Ueber die Eigenschaften der Kieselsäure und anderer ähnlicher Kolloid-Substanzen.

Von

Th. Graham.

(Journ. Chem. Soc. [2.] II, 318.)

Die vorwaltenden Begriffe in Bezug auf Löslichkeit
sind hauptsächlich aus Beobachtungen über krystallinische
e entnommen und lassen sich daher nur höchst unvoll-
er Kolloid-Substanzen anwenden.
chen Zustande ist streng
Alkohol, mischbar mit

Wasser in allen Verhältnissen. Man kann nicht von Löslichkeitsgraden der Kieselsäure sprechen, wie von denen eines Salzes, es sei denn man spreche von der gallertartigen Kieselsäure, die man gewöhnlich als unlöslich betrachtet.

Die Kieselsäuregallerte kann mehr oder weniger Wasser in chemischer Verbindung enthalten und ihre Löslichkeit scheint in Verhältniss zu den verschiedenen Hydratzuständen zu stehen. Eine Gallerte, die 1 p.C. Kieselsäure enthält, giebt mit kaltem Wasser eine Lösung von etwa $\frac{1}{5000}$ Säuregehalt, eine solche, die 5 p.C. Kieselsäure enthält, giebt eine Lösung von etwa $\frac{1}{10000}$ Säuregehalt u. s. w., endlich wenn die Gallerte wasserfrei ist, bildet sie gummiähnliche weisse, anscheinend ganz unlösliche Massen, wie die bei Silicatanalysen aus Salzlösungen abgeschiedene, getrocknet staubige Kieselsäure.

Die Flüssigkeit der Kieselsäure erleidet nur eine und zwar dauernde Veränderung, nämlich Coagulation oder Pektisation, vermöge deren die Säure in eine gallertartige oder pektinartige Form übergeht und dann ihre Mischbarkeit mit Wasser verliert. Diese Umwandlung kann durch Zeit allein zu Stande kommen. Der Flüssigkeitszustand ist dauernd in Verhältniss zu dem Grade der Verdünnung der Säure und scheint durch niedrige Temperatur begünstigt, durch Concentration und Temperaturerhöhung dagegen aufgehoben zu werden. Eine 10 oder 12procentige flüssige Kieselsäure gelatinirt von selbst in wenigen Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, augenblicklich beim Erhitzen. Eine 5procentige kann 5—6 Tage, eine 2procentige 2—3 Monate aufbewahrt werden und eine 1procentige ist seit 2 Jahren noch unverändert. Verdünnte Lösungen von 0,1 p.C. oder weniger sind ohne Zweifel durch die Zeit unveränderbar und daher die Möglichkeit der Existenz gelöster Kieselsäure in der Natur. Ich füge jedoch hinzu, dass keine Lösung der Kieselsäure, weder verdünnte noch starke, irgend eine Neigung zeigte, Krystalle abzusetzen, sondern stets zu kolloidalem glasigen Hyalith eintrocknete. Die Bildung der Quarzkrystalle, die in der Natur häufig bei niedriger Temperatur stattgefunden haben muss, bleibt noch ein ungelöstes Räthsel. Ich kann mir nur vorstellen, dass

solche Krystalle aus Kieselsäurelösungen von ausnehmender Verdünnung und in unbegreiflich langsamer Weise sich bildeten. Verdünnung schwächt nicht die kolloidale Eigenthümlichkeit der Substanzen und gestattet daher, dass ihr Krystallisationsbestreben sich geltend machen kann, besonders da, wo der einmal gebildete Krystall unlöslich ist, wie z. B. der Quarz.

Die Gerinnung flüssiger Kieselsäure wird durch Berührung mit festen pulverförmigen Körpern beschleunigt, so z. B. erstarrt eine 5procentige Säure durch chemisch ganz indifferentes Graphitpulver in etwa 1—2 Stunden und eine 2procentige Lösung in 2 Tagen. Bei Entstehung der 5proc. Gallerte beobachtete man eine Temperaturerhöhung von 1,1° C.

Der schliesslichen Gerinnung der Kieselsäure geht eine allmähliche Verdickung in der Flüssigkeit selbst voran. Kurz vor der Erstarrung zur Gallerte fliesst die Kieselsäure wie ein Oel.

Eine vorherrschende Eigenschaft der Kolloide besteht in der Neigung, ihre einzelnen Theile zu Aggregaten zusammenzuziehen. Diese Idioattraction zeigt sich in der allmählichen Verdickung der Flüssigkeit, und führt, wenn fortgeschritten, zur Gelatinirung. In der Gallerte selbst setzt sich die erwähnte eigenthümliche Contraction (Synäresis) noch fort und veranlasst die Ausscheidung von Wasser, gewissermaassen eine Trennung in Kuchen und Serum, und endigt mit der Bildung einer harten steinigen Masse von glasiger Structur, die ganz oder nahezu wasserfrei sein mag, wenn das Wasser Gelegenheit zur Verdunstung hatte. Die intensive Synäresis von Hausenblase, die in einer Glasschale im Vacuo eingetrocknet ist, befähigt die sich zusammenziehende Gallerte, selbst die Glasoberfläche abzureissen. Glas selbst ist ein Kolloid und die Adhäsion von Kolloid zu Kolloid scheint mächtiger, als die von Kolloid zu Krystalloid. Die eben beschriebene Gallerte, wenn sie auf Kalkspath- und Glimmer-Platten eintrocknet, löst sich von selbst los. Daher darf man polirte Glasplatten nicht mit einander in Berührung lassen, ohne eine dauernde Adhäsion zwischen ihren Oberflächen zu riskiren. Ein alter Beleg für

die kolloidale Synäresis ist das Haften von Bruchstücken glasiger Phosphorsäure an einander.

Wenn man erwägt, dass der kolloidale Zustand der Materie das Resultat einer besonderen Anziehung und Aggregation der Moleküle ist — Eigenschaften, die der Materie nie fehlen, aber in einigen Substanzen mehr als in anderen hervortreten — so darf man sich nicht wundern, dass kolloidale Erscheinungen sowohl im flüssigen wie im festen bemerkbar sind. So z. B. in der Klebrigkeit von Flüssigkeiten und in der Weichheit und Klebfähigkeit gewisser krystallinischer Substanzen. Geschmolzenes metaphosphorsaures Natron ist ein wahres Glas oder Kolloid, wenn diess aber kurze Zeit unter den Schmelzpunkt erhitzt wird, nimmt es, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren, krystallinische Structur an. Nichtsdestoweniger erhält sich darin neben anderen Merkmalen eines Kolloids die geringe Diffusionsfähigkeit des Salzes. Wasser als Eis ist eine ähnliche intermediäre Form zwischen Kolloid und Krystalloid und als ersteres der Adhäsion oder Regelation fähig.

In Bezug auf die leichte Gerinnung der flüssigen Kieselsäure durch alkalische Salze möge hier erwähnt werden, dass der kohlensaure Kalk, so spärlich er auch löslich ist, doch die Kieselsäure aus einer Lösung von $\frac{1}{10000}$ Gehalt noch ausfällt.

Gewisse Flüssigkeiten besitzen gegenüber den Salzen nur einen geringen oder keinen Einfluss auf die Gelatinirung der Kieselsäure, dagegen scheinen sie auch andererseits zur Erhaltung der Flüssigkeit des Kolloids nichts oder nichts mehr als Wasser beizutragen. So z. B. Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Weinsäure, Zuckersyrup, Glycerin und Alkohol. Aber alle diese und manche andere Substanzen scheinen eine wichtige und von dem gelatinirenden Einfluss der Salze ganz verschiedene Beziehung zur Kieselsäure zu besitzen, nämlich sie verdrängen das Hydratwasser der Säure, gleichgültig, ob diese flüssig oder gelatinirt ist, und bilden neue Substitutionsproducte.

Eine flüssige Verbindung von Alkohol mit Kiesel- erhält man durch Zusatz von Alkohol zu Kieselsäure- *und* Hinstellen der Mischung über trocknes Kali-

oder Aetzkalk im Recipient der Luftpumpe, oder wenn die in einem Dialysator befindliche Mischung in ein Gefäss mit Alkohol eingehängt wird. Im letzteren Fall diffundirt das Wasser in den Alkohol und auf dem Dialysator hinterbleibt eine Flüssigkeit, die nur aus Alkohol und Kieselsäure besteht. Dabei darf aber die Kieselsäure nur 1 p.C. des Alkohols betragen, sonst gelatinirt sie während des Versuchs. Es mag mir gestattet sein, die in Wasser gelöste Kieselsäure *hydrosol* und das gelatinöse Hydrat *hydrogel* und die correspondirenden Alkoholverbindungen *alcosol* und *alcogel* zu nennen.

Das Alkosol, welches 1 p.C. Kieselsäure enthält, ist eine farblose, durch Wasser, Salze und unlösliche Pulver nicht fällbare Flüssigkeit, die man ohne Veränderung kochen und abdampfen kann, aber bei geringer Concentration gelatinirt. [Wie ist Abdampfen ohne Concentration zu denken? D. Red.]

Der Alkohol im Alkosol wird mit geringerer Kraft als das Wasser im Hydrosol zurückgehalten; aber eine kleine Menge Alkohol wird so fest gehalten, dass sie verkohlt, wenn die zurückbleibende Gallerte schnell zu hoher Temperatur erhitzt wird. [Trifft das nicht auch zu, wenn Alkohol mit Bimstein, Sand u. dergl. erhitzt wird? D. Red.] Keine Spur Kieselsäureäther findet sich in diesen Verbindungen.

Das Alcogel bildet sich leicht, wenn Kieselsäuregallert von 8—10 p.C. trockner Säure in absoluten Alkohol gelegt und diese Operation so lange wiederholt wird, bis das Wasser verdrängt ist. Die Verbindung ist gemeiniglich opalescent wie Hydrogel und nahezu von dem ursprünglichen Volum. Ein Hydrogel von 9,35 p.C. Kieselsäure lieferte ein Alcogel von der Zusammensetzung

Alkohol	88,13
Wasser	0,23
Kieselsäure	11,64

In Wasser zersetzt sich Alcogel und geht wieder in Hydrogel über. Aus dem Alkogel lassen sich viele analoge Verbindungen mit anderen [illegible]ingen, vorausgesetzt dass [illegible]

sind, z. B. Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Aus dem Aetherrogel lassen sich wieder solche mit fetten Oelen darstellen.

Die Glycerinverbindung bildet sich, wenn Kieselsäurehydrat in Glycerin gekocht wird, Wasser destillirt ab und man erhält eine farblose durchsichtige unter der Flüssigkeit nicht sichtbare Gallerte. Ein Theil der Säure löst sich und bildet ein Glycerosol neben der Gallerte (Glycerogel). Letztere aus einem Hydrogel mit 9,45 p.C. Kieselsäure bereitet, enthielt:

Glycerin	87,44
Wasser	3,78
Kieselsäure	8,95

Das Glycerogel hat ein etwas geringeres Volum als das ursprüngliche Hydrogel, schmilzt nicht beim Erhitzen und giebt mit Ausnahme geringer Zersetzungsproducte gegen das Ende der Destillation das ganze Glycerin wieder.

Die Schwefelsäureverbindung Sulphagel lässt sich ebenfalls leicht gewinnen. Wenn eine Masse Kieselsäurehydrat zuerst in mit 2—3fachem Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure, dann allmählich in stärkere, zuletzt in concentrirte gebracht wird, so kann man sie unzerbrochen erhalten. Das Sulphagel sinkt in Vitriolöl unter und verliert darin selbst beim Kochen nicht seine Durchsichtigkeit, sein Volum beträgt vom ursprünglichen etwa $\frac{1}{3}$ oder $\frac{2}{3}$. Beim Erhitzen in offenem Gefäss bedürfen die letzten Antheile Schwefelsäure zu ihrer Verflüchtigung höherer Temperatur als der Siedepunkt der Säure ist, schliesslich hinterbleibt die Kieselsäure als weisse, matte, poröse, bimsteinähnliche Masse. In Wasser zersetzt sich Sulphagel wieder in Hydrogel, in Alkohol giebt es Alcogel. Unter keinen Umständen scheinen sich den Salzen ähnliche Verbindungen der Schwefelsäure mit Kieselsäure zu bilden. Aehnliche durchsichtige Gallerten entstehen mit den Monohydraten der Salpeter-, Essig- und Ameisensäure. [Der Verf. ist den Beweis, dass alle derartige Durchtränkungen der Kieselsäure mit anderen Flüssigkeiten wirklich chemische Verbindungen (*compounds*) seien, schuldig geblieben. D. Red.]

Die Entstehung der eben beschriebenen Verbindungen deutet an, dass die Kolloidsubstanzen eine umfangsreichere Affinität besitzen, als man voraussetzen durfte. Die organischen Kolloide haben ohne Zweifel ähnliches umfangsreiches Verbindungsvermögen, welches für die Physiologie von Interesse ist. Die Fähigkeit einer Kieselsäuregallerte, Alkohol oder Oleïn an Stelle von Wasser aufzunehmen, ohne zu zerfallen oder die Form zu ändern, mag vielleicht einen Vergleichspunkt geben für das Durchdringen von Fetten und anderen unlöslichen anscheinend während der Verdauung auftretenden Stoffen durch die eiweissartige Materie der Membran. Noch merkwürdiger und folgenreicher sind die flüssigen Verbindungen der Kieselsäure. Die lösliche Alkoholverbindung begünstigt die Vorstellung von der möglichen Existenz einer Verbindung des Albumins mit Oleïn, löslich und fähig mit dem Blut zu circuliren.

Ferner erläutern die obigen Verbindungen die schwache Verwandtschaft, mit welcher Kolloide und Krystalloide verbunden zu sein pflegen. Auch liefern die Zersetzungen der Alkoholverbindungen durch Wasser und der Hydrate durch Alkohole Belege für den Einfluss der Masse bei chemischen Reactionen.

Die kieselsauren Alkalien, welche bei Ausschluss von Kohlensäure im Dialysator zerlegt werden, indem Aetznatron ins Wasser übergeht, sind Beispiele für die mächtig zersetzende Kraft der Diffusion.

Das Gerinnen der Kieselsäurelösung und mancher anderen colloidalen Flüssigkeiten wird durch geringe Mengen von Salzen in unerklärlicher Weise hervorgerufen. Andererseits kann die gelatinöse Säure mit ihren zukommenden Eigenschaften durch einen mässigen Betrag von Alkali wieder verflüssigt werden: 1 Th. Aetznatron in 10000 Wasser verflüssigt 200 Th. (trocken berechnet) Kieselsäure in 1 Stunde bei 100° C. Gelatinöse Zinnsäure wird ebenfalls durch wenig Alkali bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Lösung gebracht. Und aus solcher Lösung kann das Alkali durch Diffusion in Wasser auf dem Dialysator wieder weggeschafft werden. Die Lösung dieser Kolloide unter solchen Umständen kann als Analogon gelten für die Lö-

sung unlöslicher organischer Kolloide während der thierischen Verdauung, nur mit dem Unterschied, dass in dem letzteren Fall das Lösungsmittel sauer, nicht alkalisch ist. Flüssige Kieselsäure mag als das Pepton der gelatinösen betrachtet werden und die Verflüssigung der letzteren durch eine Spur Alkali könnte man die Peptisirung der Gallerte nennen. Die reinen Gallerten von Thonerde, Eisenoxyd und Titansäure, durch Dialyse gewonnen, ähneln noch mehr dem Albumin, indem sie durch höchst geringe Mengen Salzsäure peptisirt werden.

Flüssige Zinnsäure erhält man durch Dialyse des mit Alkali versetzten Zinnchlorids oder des mit Salzsäure vermischten zinnsauren Natrons. In beiden Fällen entsteht zuerst auf dem Dialysator eine Gallerte, die sich aber, sobald die Salze diffundirt sind, durch die geringe Menge rückständigen freien Alkalis wieder löst. Bei fortgesetzter Diffusion oder durch Zusatz von 1—2 Tropfen Jodtinctur entfernt sich dann auch das letztere. Durch Erhitzen geht die Zinnsäure in flüssige Metazinnsäure über. Beide Flüssigkeiten werden durch einen geringen Zusatz von Salzsäure oder Salzen sehr leicht gelatinirt.

Flüssige Titansäure bereitet man durch Dialyse einer in wenig kalter Salzsäure gelösten gelatinösen Titansäure während mehreren Tagen. Die Flüssigkeit darf nicht mehr als 1 p.C. Titansäure enthalten, sonst gerinnt sie freiwillig, aber verdünnt scheint sie beständiger.

Die Zinnsäure und Titansäure gaben dieselben Reihen von Verbindungen mit Alkohol u. s. w. wie die Kieselsäure.

Flüssige Wolframsäure ist in der That ein merkwürdiges Kolloid, dessen gallertartige Form bisher allein bekannt war. [Die Leichtlöslichkeit derselben und die Krystallisirbarkeit eines Hydrats wies schon Scheibler (s. d. Journ. **83**, 310) nach. D. Red.]. Man bereitet sie durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure zu einer 5procent. Lösung wolframsauren Natrons, Dialysiren dieser Flüssigkeit, zu welcher nach einigen Tagen wiederholt Salzsäure hinzugefügt wird, so lange bis alles Alkali durch Diffusion entfernt ist. Die reine Säure gelatinirt bei gewöhnlicher Temperatur nicht durch Säuren, Salze oder Alkohol. Zur

Trockne gedampft bildet sie glasige Blätter wie Gummi oder Leim, welche äusserst fest an der Gefässwand haften. Bis 200° erhitzt verliert sie ihre Löslichkeit nicht, auch gelatinirt sie nicht, aber nahe der Rothgluth erleidet sie eine Molekularveränderung, gleichzeitig 2,42 p.C. Wasser einschliessend. Setzt man Wasser zur unveränderten Wolframsäure, so wird sie teigig und klebend wie Gummi und mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Wasser bildet sie eine Lösung so dickflüssig, wie fliessendes Glas. Ihr Geschmack ist nicht metallisch oder sauer, sondern bitter und zusammenziehend. Die Lösungen von 5, 20, 50, 66,5 und 79,8 p.C. (trockner Säure) besitzen bei + 19° C. die spec. Gew. 1,0475; 1,2168; 1,8001; 2,396 und 3,243. [Die ersten 3 Zahlen stimmen ziemlich nahe mit den von Scheibler gegebenen überein a. a. O. p. 312. D. Red.] Im Vacuo verdampft ist die Wolframsäure farblos, an der Luft wird sie grün, wohl in Folge reducirend wirkender organischer Substanzen. Flüssige Kieselsäure wird durch Wolframsäure vor dem Gerinnen geschützt, vielleicht bildet sich eine der von Marignac neulich angedeuteten Doppelverbindungen beider Säuren.

Molybdänsäure erhält man ebenso wie Wolframsäure durch Dialyse ihres Natronsalzes. Die auf dem Dialysator geronnene Flüssigkeit wird wieder flüssig und nach einigen Tagen gewinnt man etwa 60 p.C. reiner flüssiger Molybdänsäure. Während der Dialyse geht ein starker Strom in den Dialysator und die dadurch bewirkte starke Verdünnung verlangsamt die Reinigung sehr. Die Lösung der reinen Säure ist gelb, reagirt sauer, schmeckt zusammenziehend und ist sehr beständig. Bei 100° getrocknet verliert sie noch nicht sogleich ihre Löslichkeit; sie sieht gummiartig aus. Bis nahe zur Verflüchtigung erhitzt löst sie sich noch in kohlensaurem Kali mit Kohlensäureentwickelung. Sie verliert wie die Wolframsäure ihren kolloidalen Zustand, wenn sie mit Natron verbunden wird, ebenso, wenn sie einige Zeit mit Salzsäure oder anderen starken Säuren erhitzt wird. [S. Scheibler a. a. O. Es ist nur noch hinzuzufügen, dass sie auch unter gewissen Bedingungen als Hydrat krystallisirt, also nicht mehr Kolloid ist. D. Red.]

LIV.

Ueber wolframsaure, fluowolframsaure und kieselwolframsaure Verbindungen.

Von

C. Marignac.

(Im Auszuge aus Ann. de Chim. et de Phys. 3. série. t. **69**. p. 1.)

Nach einer eingehenden Besprechung der bisher über diesen Gegenstand bekannt gewordenen Arbeiten sowohl, wie der von verschiedenen Chemikern über die Constitution der Wolframsäureverbindungen aufgestellten Ansichten wendet sich der Verf. zu den von ihm selbst erhaltenen Resultaten, indem er dabei besonders neue Verbindungen und solche, die er krystallographisch hat bestimmen können, in Betracht zieht. Betreffs der ausführlichen krystallographischen Beschreibung der einzelnen Verbindungen müssen wir auf das Original verweisen.

Wolframsäurehydrate.

Gewöhnlich nimmt man deren zwei an, das eine mit zwei Aequivalenten Wasser, durch Ausfällung in der Kälte zu erhalten, das andere mit nur einem Aequivalent Wasser, durch Erhitzen des vorigen auf 100°, oder Ausfällen in der Siedhitze darzustellen. Nach dem Verf. sind diese Niederschläge aber nur sehr stark saure Salze, beispielsweise von der Zusammensetzung:

	I.		II.
Wolframsäure	85,40		82,05
Ammoniak	0,41	Natron	1,25
Wasser	14,19		16,70
	100,00		100,00

Der erstere aus parawolframsaurem Ammoniak, der andere aus wolframsaurem Natron durch Säure ausgefällt.

Eine Formel kann wegen der wechselnden Zusammensetzung dafür natürlich nicht aufgestellt werden.

Nach Riche soll das Monohydrat nicht gleich dem Bihydrat der Wolframsäure die Eigenschaft besitzen, wolfram-

saure Salze in metawolframsaure zu verwandeln. Diess ist nicht gegründet, beide Hydrate verhalten sich ganz gleich. Erhitzt man Wolframsäurehydrat mit der Lösung eines wolframsauren Alkalis zum Sieden, so löst sich das erstere nie vollständig auf, indem sich ein weisses, unlösliches stark saures Salz bildet. Aus Wolframsäure und parawolframsaurem Natron erhalten bestand das Salz aus:

Wolframsäure	83,97
Natron	3,93
Wasser	11,90
	99,80

Der Formel $6.WO_3, NaO + 9.HO$ entsprechend.

Wolframiate.

Neutrales wolframsaures Kali. Nach dem Verf. giebt es zwei verschiedene Salze ein wasserfreies und ein wasserhaltiges. Das wasserfreie wolframsaure Kali, KO, WO_3, bildet nadelförmige, glänzende, zerfliessliche Krystalle, vielleicht schräge unsymmetrische Prismen. Das wasserhaltige, $KO, WO_3 + 2$ aq., schräge rhombische Prismen, entweder säulen- oder tafelförmig, glänzend und in trockner Luft leicht verwitternd, in feuchter zerfliesslich. Die Zusammensetzung beider ist:

		Berechn.	Gefunden.			Berechn.	Gefund.
WO_3	116	71,17	70,71	116		64,09	63,71
KO	47	28,83	29,34	47		25,97	25,88
	163	100,00	100,05	2 aq.	18	9,94	10,57
					181	100,00	100,16

Neutrales wolframsaures Natron. Rhombische perlmutterartig glänzende Blätter, von der Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.	
WO_3	116	70,30	70,00	70,03
NaO	31	18,79	18,82	18,91
2 aq.	18	10,91	10,96	11,00
	165	100,00	99,78	99,94

Ammoniaksalze.

1) Sesquiwolframiat, $2.NH_4O, 3.WO_3 + 3.HO$. Beim Auflösen des Wolframsäurehydrats in Ammoniak erhält man nie ein neutrales Salz, dafür aber sehr häufig parawolframsaures Ammoniak. Nur einmal gelang es, aus sehr concentrirter Lösung ein weniger saures Salz zu erhalten.

Die Krystalle konnten nicht bestimmt werden, sie lösten sich in Ammoniak und in Wasser, in welchem letzteren sie sich aber rasch in Parawolframiat umwandeln, und bestanden aus:

		Berechnet	Gefunden.
$3.WO_3$	348	81,50	82,93
$2.NH_4O$	52	12,18	11,66
3.HO	27	6,32	—
	427	100,00	

2) Parawolframiat, $5.NH_4O, 12.WO_3, 11.HO$. Es bildet sich gewöhnlich, wenn man Wolframsäurehydrat in Ammoniak löst und eindampft, oder wenn man zu einer Lösung von Metawolframiat Ammoniak setzt. Es ist dimorph, bald tritt es in schönen nadelförmigen Krystallen, bald in abgeplatteten Prismen auf. Ueber die Bedingung der Bildung beider Formen ist nichts bekannt. Beiderlei Krystalle sind schwer löslich in Wasser. Das nadelförmige Salz, dessen Formel sehr verschieden angegeben wird, besteht aus:

	Im Mittel.	Lotz.	Scheibler*).	Riche.
Wolframsäure	86,01	86,00	85,927	86,03
Ammoniak	7,95	8,06	8,134	—
Wasser, bei 100° fortgehend	3,87	3,84	—	3,23

Ammoniak und Säure stehen nach der Laurent'schen Formel $5.NH_4O, 12.WO_3, 11.HO$ im Verhältniss von 1 : 2,40, damit stimmen obige Analysen ziemlich genau. Das prismatische Salz bildet schräge und unsymmetrische Prismen und hat dieselbe Zusammensetzung wie das nadelförmige Salz.

Beim Verdampfen der Lösung eines der obigen Salze nahe an der Siedhitze erhält man ein Salz, den ersteren sehr ähnlich, aber aus achtseitigen Lamellen bestehend. Zusammensetzung:

	Im Mittel.	Lotz.	Scheibler.
Wolframsäure	88,70	88,53	88,51
Ammoniak	8,27	8,33	—
Wasser, bei 100° weggehend	1,11	2,15	—

Diesem entspricht am besten die Formel:

$$5.NH_4O, 12.WO_3, 5.HO.$$

3) Saures wolframsaures Ammoniak. Schräge unsymmetrische Prismen von der Zusammensetzung:

*) Dies. Journ. 83, 273.

		Berechnet.	Gefunden.
$5.WO_3$	580	85,67	85,60
$2.NH_4O$	52	7,68	7,73
5.HO	45	6,65	—
	677	100,00	

Das Salz wurde oft unter den nämlichen Umständen wie das Parawolframiat erhalten, am sichersten bereitet man es sich aber durch Auflösen von dem in der Siedhitze auskrystallisirten Parawolframiat in siedendem Wasser und Auskrystallisiren in der Kälte. Beim Umkrystallisiren in kalter Lösung bildet sich viel nadelförmiges Parawolframiat, einmal wurden aber auch blättrige glänzende Krystalle von unbestimmbarer Gestalt erhalten deren Zusammensetzung der Formel $3.NH_4O, 8.WO_3, 8.HO$ entsprach.

Parawolframsaures Kali, $5.KO, 12.WO_3, 11.HO$. Schräge unsymmetrische Prismen bilden sich stets, wenn man zu einer Lösung von neutralem Kalisalz irgend eine Säure setzt, ebenso beim Schmelzen von Wolfram mit zwei Drittel seines Gewichts kohlensaurem Kali. In siedendem Wasser ungefähr zu $\frac{1}{15}$, in kaltem zu $\frac{1}{45}$ löslich.

Wolframsäure	80,90
Kali	13,63
Wasser	5,51
	100,04

Parawolframsaures Natron, $5.NaO, 12.WO_3, 28.HO$. Schräge unsymmetrische Prismen. Löslicher wie das entsprechende Kalisalz. Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
$12.WO_3$	1392	77,38	77,48
5.NaO	165	8,61	8,54
28.HO	252	14,01	13,96
	1799	10,000	99,98

Eine Vergleichung der Analysen sämmtlicher Alkali-Parawolframiate ergiebt das Verhältniss von Base zu Säure im Mittel als 1 : 2,403, also ziemlich genau als 5 : 12. Durch Umkrystallisiren bei höherer Temperatur erhält man andere Salze; bei 60—80° eine in schiefen rhombischen Prismen krystallisirende Verbindung von der Formel $5.NaO, 12.WO_3, 25.HO$, bei 100° ein Salz $5.NaO, 12.WO_3, 21.HO$ in unsymmetrischen schrägen Oktaëdern.

Saures wolframsaures Natron: a) $3.NaO, 7.WO_3, 21.HO$.

Schräge unsymmetrische Prismen. Es bildet sich beim freiwilligen Verdampfen oder beim Erkalten einer zum Sieden erhitzten und dadurch modificirten Lösung von Natronparawolframiat, in welches letztere es auch durch mehrmaliges Umkrystallisiren wieder zurückgeführt werden kann.

b) $2.NaO, 5.WO_3, 11.HO$. Schräge rhombische Prismen, von denen nur einige Krystalle erhalten werden konnten.

c) $3.NaO, 7.WO_3, 16.HO$. Schräge, unsymmetrische Prismen. Bildete sich aus einer Lösung von Natronparawolframiat, in welcher Carbonat enthalten war. Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.	
$7.WO_3$	812	77,41	77,15	77,38
$3.NaO$	93	8,86	8,85	8,77
$16.HO$	144	13,73	13,90	14,05
	1049	100,00	99,90	100,20

Parawolframsaures Ammoniak-Natron. Erhalten durch Mischen der Lösungen der Parawolframiate von Natron und Ammoniak. Es wurden mehrere Salze erhalten, die sich durch Umkrystallisiren nicht trennen liessen. Das erste bildete rhombische, ausserordentlich kleine Blättchen von der Zusammensetzung $5(\frac{1}{4}NaO + \frac{3}{4}NH_4O), 12.WO_3 + 12.HO$, das zweite, von fast derselben Krystallform entsprach der Formel $3.NH_4O, 2.NaO, 12.WO_3 + 15.HO$.

Parawolframsaures Natron-Kali. Beim Mischen ziemlich äquivalenter Mengen von Natron- und Kaliparawolframiat erhält man nach und nach auskrystallisirt: parawolframsaures Kali, ein in körnigen oder blättrigen Krystallen und ein in rhombischen Tafeln auftretendes Doppelsalz und parawolframsaures Natron. Das erste Doppelsalz entspricht der Formel $NaO, 4.KO, 12.WO_3 + 15.HO$, das zweite, in schrägen unsymmetrischen Oktaëdern krystallisirt, der Formel $5(\frac{3}{11}KO + \frac{8}{11}NaO), 12.WO_3, 25.HO$.

Erstes Doppelsalz.		Berechn.	Gef.	Zweites Doppelsalz.		Berechn.	Gefunden.	
$12.WO_3$	1392	79,72	80,44	$12.WO_3$	1392,0	77,60	77,75	77,92
$4.KO$	188	10,77	10,21	$\frac{5}{7}KO$	64,1	3,58	3,83	3,26
NaO	31	1,78	1,69	$\frac{2}{7}NaO$	112,7	6,23	6,05	6,35
$15.HO$	135	7,73	7,00	$25.HO$	225,0	22,54	12,50	12,60
	1746	100,00	100,04		1793,8	100,00	100,13	100,13

Parawolframsaurer Natron-Baryt. Bildet sich aus einer siedenden Lösung von parawolframsaurem Natron bei Zu-

satz von Barytwasser. Krystallpulver, welches unter dem Mikroskop rhombische Blättchen zeigt. Formel:

$$3.NaO, 2.BaO, 12.WO_3, 24.HO.$$

Parawolframsaure Ammoniak-Magnesia. Entsteht als krystallinischer Niederschlag, wenn man in eine siedende Lösung von parawolframsaurem Ammoniak schwefelsaure Magnesia bringt und erkalten lässt. Zusammensetzung: $2.NH_4O, 3.MgO, 12.WO_3, 24.HO$.

Aus dem Gefundenen kann noch keineswegs ein Schluss auf die Constitution der Doppelsalze gemacht werden. Sie können sich in verschiedenen Verhältnissen bilden, am häufigsten scheint das Verhältniss 1 : 5 zu sein.

Metawolframiate

Diese Salze enthalten sämmtlich auf 1 Aeq. Base 4 Aeq. Säure. Sie sind bereits von Scheibler bis auf zwei beschrieben worden. Diese beiden sind:

Metawolframsaures Kali, nadelförmig. Bildet sich auf Zusatz von Alkohol zu einer Lösung von gewöhnlichem metawolframsauren Kali; der entstehende Niederschlag löst sich beim Erwärmen, nach dem Abkühlen scheidet sich eine Menge feiner prismatischer Krystalle ab, welche mehr Wasser als das oktaëdrische Salz enthalten. Zusammensetzung: $KO, 4.WO_3 + 5.HO$.

		Berechnet.	Gefunden.
$4.WO_3$	464	83,45	82,95
KO	47	8,45	8,33
5.HO	45	8,10	8,40
	556	100,00	99,68

Metawolframsaures und salpetersaures Ammoniak. Zugleich mit oktaëdrischem und metawolframsaurem Ammoniak bei Bereitung desselben nach der Angabe von Laurent, durch Behandeln des parawolframsauren Ammoniaks mit Salpetersäure erhalten, ebenso durch Zusammenkrystallisiren von oktaëdrischem metawolframsauren Ammoniak mit überschüssigem salpetersauren Ammoniak. Reguläre hexagonale Prismen von der Formel:

$$NH_4O, NO_5 + 2(NH_4O, 4.WO_3) + 4\ aq.$$

		Berechnet.	Gefunden.
$8.WO_3$	928	84,67	84,10
$3.NH_4O$	78	7,12	7,17
NO_5	54	4,93	5,01
4 aq.	36	3,28	—
	1096	100,00	

Fluowolframiate.

Ebensowenig wie früher von Berzelius konnten auch in dieser Arbeit eigentliche Fluowolframiate erhalten werden selbst bei längerem Behandeln der Wolframiate mit siedender Flusssäure kann man nur die Hälfte des Sauerstoffs austreiben und erhält eine Verbindung von Wolframiaten und Fluowolframiaten: *Fluoxywolframiate.*

Neutrales Ammoniaksalz. Gerade rhombische Prismen. Zersetzt sich in der Hitze. Aus der Lösung scheidet Ammoniak einen im Ueberschuss desselben sich wieder lösenden Niederschlag ab. Beim Verdampfen an der Luft scheiden sich reichliche Mengen von parawolframsaurem Ammoniak und Krusten eines Salzes ab, das nach dem Lösen in heissem ammoniakalischen Wasser reguläre oktaëdrische Krystalle eines Fluoxywolframiats giebt. Das neutrale Salz hat die Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.	
W	92	56,10	55,28	55,68
NH_4	18	10,97	10,91	11,06
2F	38	23,17	24,21	—
2O	16	9,76	—	—
	164	100,00		

was entweder durch die Formel WO_2F_2, NH_4 oder $NH_4F, WF_3 + NH_4O, WO_3$ ausgedrückt werden kann.

Basisches Ammoniaksalz. Reguläres Oktaëder. Diess ist das zweite beim Verdampfen der neutralen Verbindung entstehende Salz. Es enthält nach der Formel $2.WO_3, 3.NH_4F$ oder wahrscheinlicher $3.NH_4F, WF_3 + 3(NH_4O, WO_3)$:

		Berechnet.	Gefunden.	
2W	184	53,65	53,30	54,60
$3.NH_4$	54	15,74	15,30	—
3F	57	16,62	16,56	16,02
6O	48	13,99	—	—
	343	100,00		

Saures Ammoniaksalz. Gerade rhombische Prismen. Tritt mitunter beim Behandeln von parawolframsaurem Am-

moniak mit Flusssäure auf, wobei sich gewöhnlich nur neutrales Salz und ein Niederschlag von Wolframsäure bildet. Zersetzt sich in Berührung mit Wasser. Zusammensetzung nach der Formel: $NH_4O, WO_3 + WF_3 + 2.HO$:

		Berechnet.	Gefunden.
2W	184	59,55	59,56
NH_4	18	5,82	5,96
3F	57	18,45	—
4O	32	10,36	—
2HO	18	5,82	5,82
	309	100,00	

Wahrscheinlich ist jedoch das Salz:

$NH_4F, WF_3 + NH_4O, WO_3 + 2$ aq. $+ 2(HF, WO_3)$

oder auch

$3(NH_4F, 2.WF_3, 2$ aq.$) + 4(NH_4O, 2.WO_3, 2$ aq.$)$.

Obige drei Salze konnte man auch nach folgenden Formeln zusammengesetzt ansehen:

Neutrales fluoxywolframsaures Ammoniak NH_4, WO_2F_2.

Basisches „ „ $3.NH_4 \begin{cases} WO_2F_2 \\ WO_4 \\ F \end{cases}$.

Saures „ „ $\begin{matrix} NH_4 \\ 2H \end{matrix} \begin{cases} WO_2F_2 \\ WO_4 \\ F \end{cases}$.

Neutrales fluoxywolframsaures Kali. Schräge rhombische Prismen. Bildet sich gewöhnlich, wenn man irgend ein Kaliwolframiat, besonders das neutrale, mit Flusssäure behandelt. Wenig löslich zersetzt sich nicht leicht. Die von Berzelius angegebene Formel für die Zusammensetzung $KWF_2O_2 +$ aq. oder $KF, WF_3 + KO, WO_3 + 2$ aq. wurde bestätigt gefunden.

		Berechnet.	Gefunden.	
W	92	47,42	—	
K	39	20,10	—	
2F	38	19,59	19,88	
2O	16	8,25	—	
HO	9	4,64	4,55	4,60
		100,00		

Saures Salz. Gerade rhombische Prismen, isomorph mit dem entsprechenden Ammoniaksalz. Entweder durch Auflösen des Vorhergehenden in Flusssäure, oder durch directes Behandeln von parawolframsaurem Kali mit überschüssiger Flusssäure zu erhalten. Die Formel entspricht der des betreffenden Ammoniaksalzes.

		Berechnet.	Gefunden.	
2W	184	55,76	55,80	55,12
K	39	11,82	11,14	11,49
3F	57	17,27	17,40	—
4O	32	9,70	—	—
2.HO	18	5,45	5,36	5,30
	330	100,00		

Ausserdem kann man es auch betrachten als:

$$3(KF, 2.WF_3, 2\ aq.) + 4(KO, 2.WO_3, 2\ aq.)$$

Neutrales fluoxywolframsaures Natron. Schräge rhombische Prismen? Durch Behandeln des neutralen Wolframiats oder des Parawolframiats mit Flusssäure zu erhalten. Zusammensetzung: $NaWF_2O_2$ oder $NaF, WF_3 + NaO, WO_3$.

		Berechnet.	Gefunden.
W	92	54,44	53,70
Na	23	13,61	13,51
2F	38	22,48	24,50
2O	16	9,47	—
	169	100,00	

Fluoxywolframsaures Zinkoxyd. Schräge unsymmetrische Prismen. Sehr zerfliesslich. Zusammensetzung: $ZnWF_2O_2 + 10$ aq. oder $ZnF, WF_3 + ZnO, WO_3 + 20$ aq.:

		Berechnet.	Gefunden	
W	92,0	34,27	35,45	33,83
Zn	32,5	12,10	12,28	13,56
2F	38,0	14,15	14,42	14,34
2O	16,0	5,96	—	—
10 aq.	90,0	33,52	33,40	33,10
	268,5	100,00		

Fluoxywolframsaures Kupferoxyd. Schräge rhombische Prismen, isomorph mit dem fluotitansauren Kupfer. Ziemlich löslich in Wasser, nicht zerfliesslich. Zusammensetzung: $CuWF_2O_2 + 4$ aq. oder $CuF, WF_3 + CuO, WO_3 + 8$ aq.

		Berechnet.	Gefunden.	
W	92,00	43,04	43,10	43,20
Cu	31,75	14,86	14,53	14,76
2F	38,00	17,77	18,36	17,94
2O	16,00	7,49	—	—
4 aq.	36,00	16,84	16,65	—
	213,75	100,00		

Die scheinbare Differenz in der Zusammensetzung dieses Salzes und des fluotitansauren Kupfers gegenüber dem vollständigen Isomorphismus beider liegt nur in der angenommenen Schreibweise ihrer Formeln. Zuerst lässt sich der Isomorphismus nur aus der atomischen Zusammen-

setzung der Körper, nicht aus ihren nach Aequivalenten berechneten Formeln erklären, es braucht hier nur auf die überchlorsauren und übermangansauren Salze hingewiesen zu werden, sodann, nimmt man nur die atomischen Formeln ohne jegliche Theorie über Gruppirung der Atome, so muss man schreiben:

Fluotitansaures Kupfer $CuTiF_6 + 4.H_2O$,

Fluoxywolframsaures Kupfer $CuWF_4O_2 + 4.H_2O$,

und dann hat der Isomorphismus beider Salze nichts auffallendes. Hieraus geht hervor, einmal dass Fluor und Sauerstoff, trotz der Differenz der atomischen Constitution sich in gewissen Fällen Atom für Atom ersetzen können, und zweitens, dass die seit Berzelius herrschende Ansicht, die Fluowolframiate seien Verbindungen von Wolframiaten mit Fluowolframiaten, falsch sein muss, weil alsdann Isomorphie völlig unerklärlich wäre. Man muss diese Verbindungen eben als Wolframiate ansehen, in denen ein Theil des Sauerstoffs durch Fluor ersetzt ist, und ihnen entweder die Formel MWF_2O_2 nach Aequivalenten, oder MWF_4O_2 nach Atomen geben.

Fluoxywolframsaures Kupferoxyd-Fluorammonium. Quadratische Prismen, entstehen auf Zusatz von Fluorammonium zur Lösung des vorigen Salzes. Zusammensetzung nach der Formel: $NH_4F + 2(CuWF_2O_2 + 4\,aq.)$:

		Berechnet.	Gefunden.
2W	184,0	39,61	39,42
2Cu	63,5	13,67	13,67
NH_4	18,0	3,88	—
5F	95,0	20,45	20,50
4O	32,0	6,89	—
8 aq.	72,0	15,50	—
	464,5		

Diese Verbindung entspricht dem isomorphen Fluotitankupferfluorammonium: $NH_4F + 2(CuF, TiF_2 + 4\,aq.)$.

Die Fluoxywolframiate des Nickels, Kadmiums und Mangans sind wegen ihrer Zerfliesslichkeit schwieriger zu bestimmen, ebensowenig konnte das Silbersalz krystallisirt erhalten werden, da es sich beim Abdampfen der Lösung zersetzte.

Kieselwolframiate. Das hierüber Gesagte findet sich in *der folgenden Abhandlung.*

LV.

Ueber die Kieselwolframsäure.

Von

C. Marignac.

(Ann. de Chim. et de Phys. 4. sér. t. 3.)

Ein eingehendes Studium hat gezeigt, dass die hierher gehörigen Verbindungen viel complicirter sind, als es im Anfang schien. Es giebt demnach drei bestimmte Verbindungen der Wolframsäure und der Kieselsäure. Beim Kochen des sauren wolframsauren (oder parawolframsauren) Kalis oder Natrons mit Kieselsäuregallerte erhält man eine Säure, $SiO_2, 12.WO_3$, die sehr energisch wirkt, sehr beständig ist und in ihren zwei Hydraten sowohl wie in den Salzen sehr gut krystallisirt. Saures wolframsaures Ammoniak giebt bei gleicher Behandlung eine Säure $SiO_2, 10.WO_3$, (Kieseldeciwolframsäure), die schwer zu reinigen und schwer zu krystallisiren ist. Die Salze sind sehr zerfliesslich und wenig beständig. Die Säure selbst zersetzt sich bei längerem Kochen unter Abscheidung von etwas Kieselsäure und Bildung einer neuen Säure, die zwar ebenfalls die Zusammensetzung $SiO_2, 12.WO_3$ aber ganz andere Eigenschaften wie jene hat. Die aus dem Kalisalz erhaltene Säure nennt der Verf. Kieselwolframsäure, das Zersetzungsproduct der Kieseldeciwolframsäure hingegen Wolframkieselsäure.

Zur Analyse der Salze wurde das von Berzelius für Wolframiate vorgeschlagene Verfahren, sie mit salpetersaurem Quecksilberoxydul zu fällen in Anwendung gebracht. Zur Bestimmung der Kieselsäure wurde die Verbindung mit doppelt-schwefelsaurem Kali aufgeschlossen.

Kieselwolframsäure. Auf Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu der siedenden Lösung des kieselwol sauren Natrons oder Kalis scheidet sich das Que salz aus, das nach dem Auswaschen mit Salzsä wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Sc stoff von dem beigemengten Quecksilber ge

eingedampft, wieder aufgelöst und zur Krystallisation sich selbst überlassen.

Sie krystallisirt in quadratischen Oktaëdern. Zusammensetzung: $SiO_2, 12.WO_3, 4.HO + 29$ aq., wovon 25 aq. bei 100° fortgehen.

		Berechnet.	Gefunden.			
$12.WO_3$	1392	80,98	81,14	81,04	—	—
SiO_2	30	1,74	1,64	1,70	—	—
8.HO	72	4,19	4,12	4,03	4,12	4,15
25 aq.	225	13,09	13,10	23,23	13,25	13,15
	1719	100,00				

Ein zweites Hydrat erhält man, wenn man eine grössere Menge des vorigen in seinem Krystallwasser schmilzt, sehr langsam abkühlt und wenn ein Theil krystallisirt ist, das übrige abgiesst, oder wenn man eine Lösung der Säure mit etwas Salz- oder Schwefelsäure an freier Luft verdampft. Es krystallisirt scheinbar in Oktaëdern mit Würfelflächen, in Wahrheit in Rhomboëdern. Sie sind zusammengesetzt nach der Formel $SiO_2, 12.WO_3, 4.HO + 22$ aq.

		Berechnet.	Gefunden.			
$12.WO_3$	1392	84,06	84,33	83,65	84,13	84,15
SiO_2	30	1,81	1,60	1,75	1,67	1,65
8.HO	72	4,35	4,32	4,25	4,30	4,35
18 aq.	162	9,78	9,75	10,35	9,90	9,85
	1656	100,00				

Das specifische Gewicht einer gesättigten wässrigen Lösung beträgt 2,843. Die Säure löst sich in Alkohol und wird daraus durch Aether, wenn derselbe im Ueberschuss zugesetzt wird, fast vollständig ausgezogen und zu einer schweren syrupartigen Flüssigkeit gelöst.

Ammoniaksalze. Bereits am Schlusse der vorhergehenden Abhandlung waren mehrere Ammoniakkieselwolframiate besprochen worden. Es waren deren drei, zwei von ihnen haben jetzt einfachere Formeln erhalten, die erneuerte Darstellung des dritten gelang nicht.

Auf Zusatz einer genügenden Menge Ammoniak zu einer Lösung von Kieselwolframsäure, so wie beim längeren Kochen des Kieseldeciwolframiats entsteht ein Salz von der Zusammensetzung $SiO_2, 12.WO_3, 4.NH_4O + 16$ aq., aus welchem durch Kochen mit Salzsäure die Verbindung:

$$SiO_2, 12.WO_3, 2.NH_4O, 2.HO + 6 \text{ aq.}$$

[illegible] welches aber nur einmal durch

sehr langes Kochen des neutralen Salzes mit Wasser erhalten wurde, hat die Zusammensetzung $3.NH_4O, 10.WO_3, SiO_2 + 9$ aq. Zusammensetzung:

			Berechnet.	Gefunden.	
1)	$12.WO_3$	1392	83,35	83,20	
	SiO_2	30	1,80	2,05	
	$4.NH_4O$	104	6,23	6,56	
	16 aq.	144	8,62	—	
		1670	100,00		
2)	$12.WO_3$	1392	90,04	89,95	
	SiO_2	30	1,94	2,05	
	$2.NH_4O$	52	3,36	3,38	
	8 aq.	72	4,66	—	
		1546	100,00		
3)	$10.WO_3$	1160	85,42	85,10	87,60
	SiO_2	30	2,21	2,40	
	$3.NH_4O$	78	5,74	5,86	
	10.HO	90	6,63	—	

Das neutrale Salz, $4.NH_4O, 10.WO_3, SiO_2 + 8$ aq., wird erhalten durch Kochen eines sauren Ammoniakwolframiats mit Kieselsäuregallerte. Es krystallisirt in rhombischen gegeraden Prismen. Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.	
$10.WO_3$	1160	84,92	85,40	84,85
SiO_2	30	4,20	2,10	2,30
$4.NH_4O$	104	7,61	7,44	7,47
8 aq.	72	5,27		
	1366	100,00		

Viertel-kieselwolframsaures Kali bildet sich beim Kochen einer Lösung von parawolframsaurem Kali mit Kieselsäuregallerte. Krystalle können nur sehr schwierig erhalten werden. Die Zusammensetzung, der Formel:

$$SiO_2, 12.WO_3, 4.KO + 14 \text{ aq.}$$

entsprechend, ist:

		Berechnet.	Gefunden.			
$12.WO_3$	1392	80,18	79,75	79,50	79,80	81,45
SiO_2	30	1,73	1,80	1,90	1,55	
4.KO	188	10,83	10,96	11,32	11,40	11,10
10.HO	90	5,18	5,05	5,10	5,15	5,05
4 aq.	36	2,08	2,48	2,35	2,32	2,50
	1736	100,00	100,04	100,17	100,22	100,10

Halb-kieselwolframsaures Kali wird durch Behandeln des vorigen mit Salzsäure sehr leicht erhalten. Es krystallisirt in regulären hexagonalen Prismen. Zusammensetzung $SiO_2, 12.WO_3, 2.KO, 2.HO + 16$ aq.:

		Berechnet.	I.	II.	III.	IV.
$12.WO_3$	1392	82,96	83,20	82,56	84,80	84,40
SiO_2	30	1,79	1,60	1,81		
2.KO	94	5,60	5,43	5,60	5,67	5,78
HO	9	0,54	0,57	0,67	0,45	0,50
17 aq.	153	9,11	9,00	9,27	9,00	9,22
	1678	100,00	99,80	99,91	99,92	99,90

Drittel-kieselwolframsaures Kali. Beim Verdampfen einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung des vorigen Salzes bildet sich ein sehr saures Kieselwolframiat, während ein anderer Theil unzersetzt bleibt. Bei längerer Berührung beider aber verschwinden sie und an ihre Stelle tritt ein neues wesentlich verschiedenes Salz, welches in rechtwinkligen Prismen krystallisirt. Es ist zusammengesetzt nach der Formel $2(SiO_2, 12.WO_3), 3.KO, 5.HO + 25$ aq.

		Berechnet.	Gefunden.
$24.WO_3$	2784	85,53	85,65
$2.SiO_2$	60	1,85	1,80
3.KO	141	4,33	4,40
3.HO	27	0,83	0,92
27 aq.	243	7,46	7,35
	3255	100,00	100,12

Beim Wiederauflösen in Wasser setzt es sich in Halb-Kieselwolframiat und in Kieselwolframsäure um, die stets etwas kalihaltig ist, und in Rhomboëdern krystallisirt.

Viertel-kieselwolframsaures Natron. Wird sehr leicht durch Kochen einer sauren Natronwolframiatlösung mit Kieselsäuregallerte erhalten. Feine nadelförmige Krystalle, die nicht völlig von der Mutterlauge gereinigt werden konnten. Ihre Zusammensetzung entsprach am besten der Formel $SiO_2, 12.WO_3, 4.NaO + 8$ aq.:

		Berechnet.	Gefunden.	
$SiO_2, 12.WO_3$	1422	88,38	87,80	86,50
4.NaO	124	7,71	8,50	8.73
7.HO	63	3,91	3,78	4,57
	1609	100,00	100,08	99,80

Das spec. Gewicht einer bei 19° gesättigten Lösung war 3,05.

Halb-kieselwolframsaures Natron. Behandelt man das vorige Salz mit Salzsäure, so erhält man je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfand, zwei verschiedene Salze. Die in der Wärme bei 40—50° gebildeten Krystalle stellen rhombische, fast rechtwinklige Tafeln dar,

die sich an der Luft gut halten und folgende Zusammensetzung haben:

		Berechnet.	Gefunden.	
$12.WO_3$	1392	86,95	87,40	87,25
SiO_2	30	1,87	1,60	1,70
2.NaO	62	3,87	3,58	3,90
6.HO	54	3,37	3,00	3,25
7 aq.	63	3,94	4,40	4,10
	1601	100,00	99,88	100,20

Bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich Prismen, die scheinbar rechtwinklig sind, aber zu den unsymmetrischen schrägen gehören. Sie zerfallen an der Luft. Ihre Zusammensetzung ist:

		Berechnet.	Gefunden.		
$12.WO_3$	1392	83,65	84,20	—	—
SiO_2	30	1,80	1,75	—	—
2.NaO	62	3,73	3,86	—	—
6.HO	54	3,25	3,50	3,40	3,00
14 aq.	126	7,57	6,95	7,35	7,60
	1664	100,00	100,26		

Beim Erkalten einer concentrirten Lösung bildet sich zuerst das erste und dann das zweite Hydrat, zwischen beiden tritt aber stets noch ein drittes, wenig constantes Salz von ähnlicher Krystallform auf, welches mit dem zweiten Hydrat gleichen Wassergehalt zu haben scheint.

Halb-kieselwolframsaures und salpetersaures Natron. Ersetzt man, um das vorige Salz zu erhalten, die Salzsäure durch Salpetersäure, so bildet sich neben dem Kieselwolframiat noch ein zweites, dem obigen in der Kälte auskrystallisirten sehr ähnliches Salz, nur dass es nicht wie jenes verwittert, sondern leicht zerfliesst. Es bildet ebenfalls unsymmetrische schräge Prismen von der Zusammensetzung: $2(NO_5,NaO)+3(SiO_2,12.WO_3,2.NaO,2.HO+13\ aq.)$:

		Berechnet.	Gefunden.	
$36.WO_3$	4176	83,07	84,95	—
$3.SiO_2$	90	1,80		
8.NaO	248	4,93	4,89	5,12
$2.NO_5$	108	2,15	—	2,10
15.HO	135	2,68	2,60	
30 aq.	270	5,37	5,35	
	5027	100,00		

Einfach-kieselwolframsauren Natron. Bildet sich aus halb-kieselwolframsaurem Natron durch Behandeln mit Schwefelsäure. Die Krystallform ist fast genau dieselbe wie bei dem aus heisser Lösung krystallisirten Halb-Kieselwolframiat.

Ausserdem kann man es direct durch Zusammenkrystallisiren von Halb-Kieselwolframiat und Kieselwolframsäure erhalten. Zusammensetzung: $SiO_2, 12.WO_3, NaO, 3.HO + 14$ aq.

		Berechnet.		Gefunden.	
$12.WO_3$	1392	86,68	89,10	88,90	
SiO_2	30	1,87			
NaO	31	1,93	1,70	1,11	
7.HO	63	3,92	3,65	3,75	
10 aq.	90	5,60	5,70	5,95	
	1606	100,00	100,15	99,71	

Der Unterschied in der gefundenen Zusammensetzung ist zu beträchtlich um ihn einem Fehler zuschreiben zu können; man muss deshalb annehmen, dass, wie in der krystallisirten Kieselwolframsäure Wasser durch Kali ersetzt werden kann, hier ein Theil des Natrons durch Wasser ohne Formänderung ersetzt worden sei.

Halb-kieselwolframsaurer Baryt. Aus einer Lösung von kohlensaurem Baryt in Kieselwolframsäure scheiden sich beim Verdampfen schöne prismatische Krystalle ab, die bei längerer Berührung mit der Mutterlauge sich in rhomboëdrische Krystalle von grösserem Wassergehalt umwandeln. Die prismatischen Krystalle sind nach der Formel $SiO_2, 12.WO_3, 2.BaO, 2.HO + 14$ aq. zusammengesetzt:

		Berechnet.	Gefunden.	
$12.WO_3$	1392	82,72	82,80	—
SiO_2	30			
2.BaO	153	8,90	8,87	—
8.HO	72	4,19	4,15	4,15
8 aq.	72	4,19	4,20	4,24
	1719	100,00	100,02	

Die rhomboëdrischen, Oktaëdern sehr ähnlichen Krystalle haben die Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.		
$12.WO_3$	1392	79,40	80,45	79,17	—
SiO_2	30				
2.BaO	153	8,54	8,20	—	—
8.HO	72	4,02	4,16	4,07	4,30
16 aq.	144	8,04	7,20	7,43	7,60
	1791	100,00			

Setzt man zu einer überschüssigen Lösung von heissem Natron-Halbkieselwolframiat Chlorbaryum, so scheiden sich kleine oktaëdrische, zu den geraden rhombischen Prismen

gehörige Krystalle aus, deren Formel SiO_2,12.WO_3,3.BaO,NaO + 28 aq. ist.

		Berechnet.	Gefunden.	
12.WO_3	1392	73,51	72,50	73,80
SiO_2	30			
3.BaO	229,5	11,86	12,26	11,26
NaO	31	1,60	1,50	1,98
7.HO	63	3,26	3,37	3,15
21 aq.	189	9,77	9,85	10,05
	1934,5	100,00	99,48	100,24

Durch längeres Auswaschen wird das Salz zersetzt, es bleibt dann ein pulvriger Rückstand von viertel-kieselwolframsaurem Baryt, den man durch Auflösen in Wasser mit Salzsäure leicht in Halkieselwolframiat umwandeln kann.

Halb-kieselwolframsaurer Kalk direct durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Kieselwolframsäure in prächtigen rhomboëdrischen Krystallen erhalten. Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
12.WO_3	1392	83,94	83,40
SiO_2	30		
2.CaO	56	3,31	3,43
8.HO	72	4,25	4,27
16 aq.	144	8,50	9,13
	1694	100,00	100,23

Auffällig ist noch bei den Salzen von Kalk und Baryt ihr vollständiger Isomorphismus mit der rhomboëdrischen Kieselwolframsäure, so dass, wäre nicht die atomische Zusammensetzung zu verschieden, man verleitet werden könnte, zwischen Wasser, Baryt und Kalk Isomorphie anzunehmen. Bequemer ist dieser Umstand zu erklären, wenn man annimmt, dass zwei Verbindungen, die ein Element oder eine Gruppe von Elementen gemeinsam haben, welche dem Gewichte nach den Hauptbestandtheil derselben bilden, isomorph sein können, selbst wenn die Elemente, durch welche sich die Verbindungen unterscheiden, in ihrer atomischen Zusammensetzung keine Aehnlichkeit mit einander haben.

Halb-kieselwolframsaure Magnesia. Direct durch Auflösen von Magnesia in Kieselwolframsäure zu erhalten. Schräge unsymmetrische Prismen von der Zusammensetzung

SiO_2, 12.WO_3, 2.MgO, 2.HO + 16 aq.

		Berechnet.	Gefunden.
$12.WO_3$	1392	87,54	87,50
SiO_2	30		
$2.MgO$	40,5	2,49	2,60
$8.HO$	72	4,43	4,56
10 aq.	90	5,54	5,47
	1624,5	100,00	100,13

Das neutrale Salz krystallisirt eben so schwierig wie das entsprechende Kalksalz.

Halb-kieselwolframsaure Thonerde. Reguläre Oktaëder ohne Doppelbrechnung, die sich aus einer Lösung von in der Kälte gefällter Thonerdegallerte in Kieselwolframsäure beim Verdampfen absetzen. Zusammensetzung:

$$3(SiO_2, 12.WO_3), 2.Al_2O_3, 6.HO + 87 \text{ aq.}$$

		Berechnet.	Gefunden.		
$36.WO_3$	4176	80,21	80,70	—	—
$3.SiO_2$	90	1,73	1,55	—	—
$2.Al_2O_3$	103	1,98	1,90	—	—
$27.HO$	243	4,67	—	4,55	4,75
66 aq.	594	11,41	11,35	11,27	11,25
	5206	100,00			

Durch Behandeln mit Ammoniak im Ueberschuss erhält man ein Doppelsalz, welches dem vorhergehenden Salze vollständig ähnlich ist, nur haben die Oktaëder Doppelbrechung. Zusammensetzung:

$$3(SiO_2, 12.WO_3), 2.Al_2O_3, 9.NH_4O + 75 \text{ aq.}$$

		Berechnet.	Gefunden.	
$36.WO_3$	4176	79,12	78,95	—
$3.SiO_2$	90	1,71	1,90	—
$2.Al_2O_3$	103	1,95	1,75	1,75
$9.NH_4O$	234	14,43	4,26	—
$9.HO$	81	1,54	1,89	—
66 aq.	594	11,25	11,15	—
	5278	100,00	99,90	

Halb-kieselwolframsaures Silberoxyd entsteht entweder durch Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd in Kieselwolframsäure oder auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu der letzteren. Krystallinische in Wasser schwer lösliche Körner. Zusammensetzung: $SiO_2, 12.WO_3, 2.AgO, 2.HO + 7$ aq.

		Berechnet.	Gefunden.
$12.WO_3$	1392	81,96	82,40
SiO_2	30		
$2.AgO$	232	13,37	12,93
$5.HO$	45	2,60	2,82
4 aq.	36	2,07	1,85
	1735	100,00	

Viertel-kieselwolframsaures Quecksilberoxydul. Auf Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu der Lösung irgend eines Kieselwolframiats entsteht ein schwerer blassgelber in Wasser unlöslicher Niederschlag. Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
$12.WO_3$	1392	61,76	61,40
SiO_2	30	1,31	1,25
$4.Hg_2O$	852	36,91	35,83
	2254	100,00	98,48

Die beträchtliche Differenz ist aus der Ungenauigkeit der Quecksilberbestimmung zu erklären.

Wolframkieselsäure. Ihre Bildungsweise wurde schon oben angegeben. Schräge unsymmetrische Prismen, deren Zusammensetzung folgende ist: $12.WO_3, SiO_2, 4.HO + 20$ aq.

		Berechnet.	Gefunden.		
$12.WO_3$	1392	84,98	85,18	85,14	85,15
SiO_2	30	1,83	1,88	1,86	1,85
8.HO	72	4,40	3,88	4,19	4,05
16 aq.	144	8,79	9,06	8,81	8,95
	1638	100,00			

Erhitzt schmilzt sie und giebt ihr Wasser bis auf zwei Aequivalente ab, bei sehr starkem Erhitzen zersetzt sie sich unter schwachem Aufglühen, wie es bei der Kieselwolframsäure nicht beobachtet wurde.

In Alkohol ist sie löslich, gegen Aether verhält sie sich wie die Kieselwolframsäure. Ihre Salze, die sie mit Basen sehr leicht bildet, sind sehr löslich, so dass Krystalle nicht immer erhalten werden konnten. Es ist diess ein Hauptunterscheidungsmittel von der Kieselwolframsäure. Bei Darstellung der Salze bildet sich stets etwas Kieselwolframiat mit, was weniger aus einer theilweisen Zersetzung der Säure als aus dem Umstande, dass stets eine geringe nicht wohl zu entfernende Menge Kieselwolframsäure der Wolframkieselsäure beigemischt sei, zu erklären ist. Ammoniakverbindungen konnten in festen Verhältnissen nicht erhalten werden.

Viertel-wolframkieselsaures Kali. Prismatische rechtwinklige Krystalle von der Zusammensetzung:

$$12.WO_3, SiO_2, 4.KO + 20 \text{ aq.}$$

		Berechnet.	Gefunden.
12.WO_3	1392	77,77	77,67
SiO_2	30	1,68	1,72
4.KO	188	10,50	10,53
5.HO	45	2,51	2,40
15 aq	135	7,54	6,40
	1790	100,00	99,72

Halb-wolframkieselsaures Kali. Tritt gleichzeitig in zwei verschiedenen Formen auf, von denen eine in die andere übergehen kann. Beide gehören dem geraden rhombischen Prisma an, und es bildet das eine kurze prismatische, das andere blättrige hexagonale Krystalle, deren Zusammensetzung durch die Formel 12.WO_3, SiO_2, 2.KO, 2.HO + 7 aq. ausgedrückt wird.

		Berechnet.	Gefunden.	
			Blätter.	Prismen.
12.WO_3	1392	87,16	87,05	89,30
SiO_2	30	1,88	1,07	
2.KO	94	5,89	5,85	5,64
2.HO	18	1,13	1,35	1,17
7 aq.	63	3,94	3,90	3,73
	1597	100,00	99,85	99,84

Das Salz ist sehr löslich in heissem, weniger in kaltem Wasser. Ueber den Grund der Verschiedenheit der Form konnte nichts festgestellt werden.

Halb-wolframkieselsaures Natron. Rhomboëdrische würfelähnliche Krystalle, weniger zerfliesslich. Zusammensetzung: 12.WO_3, SiO_2, 2.NaO, 2.HO + 10 aq.

		Berechnet.	Gefunden.
12.WO_3	1392	87,44	87,58
SiO_2	30	1,88	1,75
2.NaO	62	3,90	3,79
4.HO	36	2,26	2,56
8 aq.	72	4,52	4,26
	1592	100,00	99,94

Leicht aus syrupdicker Lösung krystallisirbar, sonst aber sehr löslich.

Viertel-wolframkieselsaurer Baryt. Bildet sich bei Zusatz von Barytwasser zu einer Lösung von Wolframkieselsäure unter Umrühren als eine heiss ölige, kalt gallertartige Masse, die in kaltem Wasser fast völlig unlöslich, in heissem etwas löslich ist. An der Luft wird sie glasartig, in Wasser dagegen zu einem weissen Pulver. Das an der Luft glasartig gewordene Salz war nach der Formel 12.WO_3, SiO_2, 4.BaO + 9 aq. zusammengesetzt.

		Berechnet.	Gefunden.
$12.WO_3$	1392	76,95	—
SiO_2	30	1,65	—
4.BaO	306	16,92	16,81
9.HO	81	4,48	4,57
	1809	100,00	

Das in heissem Wasser zu weissen Pulver zerfallene Salz hatte nach dem Trocknen die Zusammensetzung

$$12.WO_3, SiO_2, 4.BaO + 27 \text{ aq.}$$

		Berechnet.	Gefunden.
$12.WO_3$	1392	70,63	—
SiO_2	30	1,52	—
4.BaO	306	15,53	15,41
8.HO	72	3,65	3,80
19 aq.	171	8,67	8,53
	1971	100,00	

Halb-wolframkieselsaurer Kalk. Aeusserst löslich. Schräge unsymmetrische Prismen. Formel: $12.WO_3, SiO_2, 2.CaO, 2.HO + 20$ aq.

		Berechnet.	Gefunden.
$12.WO_3$	1392	83,06	83,08
SiO_2	30	1,79	1,72
2.CaO	56	3,34	3,15
9.HO	81	4,83	4,95
13 aq.	117	6,98	7,15
	1676	100,00	100,05

Das Viertelwolframsilicat kann wegen seiner Löslichkeit nicht krystallisirt erhalten werden. Einmal wurden dem vorigen ähnliche Krystalle von der Zusammensetzung $2(12.WO_3, SiO_2), 5.CaO, 3.HO + 47$ aq. erhalten.

Halb-wolframkieselsaure Thonerde. Durch Auflösen von Thonerdegallerte in Wolframkieselsäure zu erhalten. Schräge unsymmetrische Prismen. Formel:

$$3(12.WO_3, SiO_2), 2.Al_2O_3, 6.HO + 75 \text{ aq.}$$

		Berechnet.	Gefunden.	
$36.WO_3$	4176	87,91	83,55	—
$3.SiO_2$	90	1,77		
$2.Al_2O_3$	103	2,02	1,95	—
30.HO	270	5,30	4,93	5,51
51 aq.	459	9,00	9,53	9,14
	5098	100,00	99,96	

Kieseldeciwolframsäure. Durch Kochen von saurem wolframsauren Ammoniak mit Kieselsäuregallerte wird das kieseldeciwolframsaure Ammoniak erhalten, das man mit Quecksilber- oder Silbernitrat fällt, worauf man aus dem gut und sehr lange ausgewaschenen Niederschlag mittelst Salzsäure

die Säure abscheidet. Es muss hierbei durchaus eine kalte Lösung des Kieseldeciwolframiats angewandt, auch mit kaltem Wasser ausgewaschen, sowie ein jeder Ueberschuss von Salzsäure vermieden werden. Endlich darf das Verdampfen nur im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen. Da fast stets etwas Ammoniak zurückbleibt, so ist ein reines Product schwierig zu erhalten.

Die Lösung giebt beim Verdampfen ein durchsichtiges, Glas, welches an der Luft rasch Feuchtigkeit anzieht. Mitunter war die Säure so beständig, dass sie selbst eine Temperatur von beinahe 100° aushielt, sonst zersetzte sie sich in Kieselsäure und Wolframkieselsäure. Die trockne Säure hat die Zusammensetzung: $SiO_2, 10.WO_3, 4.HO + 3$ aq.

		Berechnet.	Gefunden.		
$10.WO_3$	1160	92,58	—	—	—
SiO_2	30	2,39	2,54	2,27	—
$7.HO$	63	5,03	5,00	4,95	5,34
	1253	100,00			

Mit Lösungen von Baryt, Kalk, Magnesia, Thonerde und Blei entsteht kein, mit Silberlösung ein weissgelber und mit Quecksilberoxydullösung ein weisser Niederschlag. Gegen Aether und Alkohol verhält sich die Säure wie die gewöhnliche Kieselwolframsäure. Bei den Versuchen, ihre Salze aus Basen oder kohlensauren Salzen darzustellen, bildeten sich überall zuerst Kieselwolframiatkrystalle, dann solche von Wolframsilicat und es blieb eine dicke Mutterlauge zurück, aus welcher sich in einigen Fällen eine dritte Art von Krystallen abschied, die wegen der Möglichkeit, sie völlig von der Mutterlauge zu reinigen, nur ungefähr untersucht werden konnten.

Kieseldeciwolframsaures Ammoniak. Bereits am Schlusse der vorigen Abhandlung beschrieben. Es bildet rhombische gerade Prismen, die nach der Formel $SiO_2, 10.WO_3, 4.NH_4O + 8$ aq. zusammengesetzt sind.

		Berechnet.	Gefunden.	
$10.WO_3$	1160	84,92	85,40	84,85
SiO_2	30	2,20	2,10	2,30
$4.NH_4O$	104	7,61	7,44	7,47
$8.HO$	32	5,27	—	—
	1366	100,00		

Es bildet leicht Doppelsalze, die aber meist nicht genau bestimmbar sind. Auf Zusatz von Chlorkalium zu einer Lösung dieses Salzes scheidet sich beim Erkalten ein Doppelsalz in sehr feinen Nadeln aus, welches durch Auspressen und Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Es hat die Zusammensetzung:

$$2(SiO_2, 10.WO_3), 4.KO, 3.NH_4O, HO + 24 \text{ aq.}$$

		Berechnet.	Gefunden.
$20.WO_3$	2320	80,81	82,10
$2.SiO_2$	60	2,09	
$4.KO$	188	6,55	6,72
$3.NH_4O$	78	2,72	2,89
$7.HO$	63	2,19	2,16
18 aq.	162	5,64	5,35
	2871	100,00	99,22

Mit Chlornatrium und Chlorbaryum bilden sich auf diese Weise ähnliche Doppelsalze, deren Analyse aber noch keine befriedigenden Resultate gab.

Kieseldeciwolframsaures Kali. Setzt man zu einer Lösung von Kieseldeciwolframsäure kohlensaures Kali und verdampft bei gelinder Wärme, so erhält man zuerst krystallinische Krusten, denen des viertel-kieselwolframsauren Kalis sehr ähnlich, dann bilden sich prismatische zugespitzte Krystalle und endlich ein blättrig-warziges Salz. Diess letztere, in rhombischen Blättchen auftretend, hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $SiO_2, 10.WO_3, 4.KO + 17$ aq. Die prismatischen Krystalle gehören zum rhombischen geraden Prisma, zeigen aber trotz ihrer scheinbaren Reinheit keine völlige Uebereinstimmung mit der für ein Kieseldeciwolframiat verlangten Formel, indem sich ihre Zusammensetzung am genauesten durch die Formel $SiO_2, 11.WO_3, 4.KO + \text{aq.}$ ausdrücken lässt:

		Berechnet.	Gefunden.
$11.WO_3$	1276	78,77	80,61
SiO_2	30	1,85	
$4.KO$	188	11,60	11,64
$6.HO$	54	3,33	3,47
8 aq.	72	4,45	4,05
	1620	100,00	99,77

Möglich ist die Existenz eines Doppelsalzes aus Kieseldeciwolframiat und dem gewöhnlichen Kieselwolframiat.

Bei Anwendung von weniger kohlensaurem Kali erhält

man neben mehreren Kieselwolframiaten warzige Krystalle von der Zusammensetzung $SiO_2, 10.WO_3, 2.KO, 2.HO + 8$ aq.

		Berechnet.	Gefunden.
$10.WO_3$	1160	86,61	—
SiO_2	30		
2.KO	94	6,84	—
3.HO	27	1,97	2,14
7 aq.	63	4,54	4,12
	1374	100,00	

Mitunter bildeten hierbei sich noch andere, zum schrägen symmetrischen Prisma gehörige gelbliche Krystalle, die, vielleicht ebenfalls ein Doppelsalz, die Formel:

$$SiO_2, 11.WO_3, 2.KO, 2.HO + 10 \text{ aq.}$$

haben.

Natronsalze konnten krystallisirt nicht erhalten werden.

Viertel-kieseldeciwolframsaurer Baryt entsteht als ein in Wasser unlöslicher zusammenbackender Niederschlag, auf Zusatz von Chlorbaryum zu Kieseldeciwolframsäure. An der Luft wird er glasartig. Getrocknet hat er die Zusammensetzung $SiO_2, 10.WO_3, 4.BaO + 22$ aq.

		Berechnet.	I.	II.
$10.WO_3$	1160	70,25	70,32	—
SiO_2	30			
4.BaO	306	18,06	17,70	18,74
7.HO	63	3,72	3,82	11,75
15 aq.	135	7,97	7,89	
	1694	100,00		

Viertel-kieseldeciwolframsaures Silberoxyd. Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Silbernitratlösung zu erhalten. Weisses gelblich werdendes Pulver. Kaum in Wasser löslich. Formel $SiO_2, 10.WO_3, 4.AgO + 3$ aq.

		Berechnet.	I.	II.
10 WO_3	1160	69,01	69,12	—
SiO_2	30	1,78	1,76	—
4.AgO	464	27,60	27,30	28,55
3.HO	27	1,61	1,80	1,64
	1681	100,00	99,98	

Nach einer Besprechung der von Persoz aufgestellten Theorie über die Constitution der Wolframsäure und des Verhältnisses, in welchem der Sauerstoff der Base zu dem der Säure steht, wobei er zu dem Schluss kommt, dass für die Wolframiate das Verhältniss 1 : 3 und für die Meta-

wolframiate das Verhältniss 1 : 12 das richtige sei, wendet sich der Verf. noch einmal zu dem metawolframsauren Ammoniak und einigen Derivaten desselben.

Die Angaben Scheibler's wurden durch abermalige Versuche aufs Neue bestätigt. Ausser dem schon von Jenem beschriebenen Salze $4.WO_3, NH_4O + 8$ aq. giebt es noch ein anderes mit weniger Wasser $4.WO_3, NH_4O + 6$ aq., welches sich auf Zusatz von Alkohol zu einer heissen Lösung des ersteren bildet. Bei längerem Kochen des metawolframsauren Ammoniaks mit Salzsäure zersetzt sich das Salz unter Abscheidung von gelber unlöslicher Wolframsäure und Bildung eines neuen Salzes, welches in schrägen unsymmetrischen Prismen krystallisirt. Es hat die Zusammensetzung $16.WO_3, 3.NH_4O, HO + 16$ aq. und zersetzt sich beim Umkrystallisiren zu gewöhnlichem Metawolframiat mit überschüssigem Säuregehalt, welches, sich selbst überlassen, wieder in saures Salz sich umwandelt.

LVI.

Notizen.

1) Ueber die Umwandlung inactiver Weinsäure in Traubensäure.

Bei längerem Erhitzen von gewöhnlicher Weinsäure oder Traubensäure bildet sich bekanntlich etwas inactive Weinsäure, ebenso bei längerem Kochen jener mit Salzsäure. Es entsteht nun die Frage, ob die Umwandlung deshalb so beschränkt ist, weil die inactive Weinsäure selbst eine Umwandlung im entgegengesetzten Sinne erleidet. Um diess nachzuweisen, hat V. Dessaignes (Bullet. de la soc. chim. Jan. 1865. p. 34) trockne inactive Weinsäure bei 200° destillirt, bis ein Drittel davon zersetzt war. Das Destillationsproduct bestand aus Brenztraubensäure. Aus dem nur wenig gefärbten flüssigen Rückstande in der Retorte schieden sich nach *längerer* Zeit Krystalle von unzersetzter inactiver Weinsäure aus, deren Mutterlauge zur Hälfte mit Ammoniak

neutralisirt, durch wiederholtes Umkrystallisiren zwei Doppelsalze gab, das eine enthielt Traubensäure und bildete etwa ein Drittel der Masse, das andere war ein saures Ammoniaksalz der inactiven Weinsäure.

Es verwandelt also die inactive Weinsäure unter denselben Bedingungen, die sie aus Traubensäure entstehen lassen, sich selbst wieder in die letztere und kann also indirect in rechts- und linksdrehende Weinsäure zerlegt werden. Auch hat sich der Verf. überzeugt, dass durch längeres Kochen von inactiver Weinsäure mit Salzsäure jene sich zum Theil in Traubensäure umwandelt.

---

2) Ueber eine neue Darstellungsweise für Benzoësäure.

Von P. und E. Depoully.

(Compt. rend. t. **60**, p. 456.)

Diess Verfahren beruht auf der Umwandlung der Phtalsäure in Benzoësäure.

Die Trennung der Phtalsäure in Benzoësäure und Kohlensäure hat Gerhardt vorausgesehen. Als er die Phtalsäure und das Naphtalin in die Benzoësäurereihe stellte, betrachtete er diese Säure als in demselben Verhältnisse zur Benzoësäure stehend, wie die Oxalsäure zur Ameisensäure. (Gerhardt, Chim. organ. t. **3**, p. 413.)

Berthelot (Chim. organ. fondée sur la synthèse t. **1**, p. 348) spricht sich gelegentlich der vollständigen Zerlegung der Phtalsäure in Benzin und Kohlensäure dahin aus, dass, „wenn es gelänge, die Zersetzung auf halbem Wege zu unterbrechen, man zweifelsohne Benzoësäure erhalten würde."

Später versuchte Dusart diese Zerlegung zu erreichen, aber ohne Erfolg. Nur bei der Destillation von phtalsaurem und oxalsaurem Natron über Kalk erhielt er unter anderen auch kleine Mengen Benzoylhydrür (Compt. rend. t. **55**, p. 448). Wir bereiten die Phtalsäure aus Naphtalin und verwenden sie als Kalksalz.

Ein *Aequivalent* neutralen phtalsauren Kalks wird mit *einem Aequivalent* Kalkhydrat gemischt und mehrere Stun-

den lang auf 330—350° möglichst unter Luftabschluss erhitzt, das Salz ist dann vollständig in benzoësauren und kohlensauren Kalk zersetzt nach der Gleichung:

$$C_{16}H_4CaO_8 + CaO,HO = C_{14}H_5CaO_4 + 2.CaO,CO_2.$$

Den benzoësauren Kalk kann man mit Wasser ausziehen und aus der concentrirten Lösung die Benzoësäure abscheiden.

---

3) Ueber die Umwandlung des Stickoxyduls in Salpetersäure und Ammoniak.

Von J. Persoz.

(Compt rend. t. 60, p. 443.)

Der Verf. stellt die Ansicht auf, dass die Formel des Stickoxyduls verdoppelt also N_2O_2 geschrieben werden müsse. Es würde dann salpetersaures Ammoniak minus vier Aequivalente Wasser sein, und gelänge es nun, das Wasser in geeigneter Weise darauf einwirken zu lassen, so würde man Salpetersäure und Ammoniak wieder bilden können, ebenso wie Pelouze Cyanwasserstoffsäure in ameisensaures Ammoniak und umgekehrt umgewandelt hat. Für die Richtigkeit dieser Ansicht spricht der folgende Versuch.

In eine 125 C.C. haltende Retorte wurden 50 Grm. geschmolzenen salpetersauren Ammoniaks gebracht, an den Hals der Retorte eine kleine tubulirte Vorlage gelegt und mit dieser durch den Tubulus eine in der Mitte etwas gebogene, mit Kali und grobem Aetzkalk gefüllte Verbrennungsröhre in Verbindung gebracht. Geht nun in der Retorte die Zersetzung vor sich, so erhitzt man die Verbrennungsröhre in der Mitte. Das Gas, aus Stickoxydul und Wasserdampf bestehend, welcher letzterer zum Theil in der Vorlage condensirt wird, muss also die rothglühende Röhre durchstreichen, und bald wird man am Geruche des austretenden Gases das gebildete Ammoniak erkennen. Nach einiger Zeit beendigt man den Versuch, laugt die in der Röhre befindliche Salzmasse aus, neutralisirt die Lösung mit Chromsäure, verdampft sie und erhitzt den mit seinem doppelten

Gewicht sauren chromsauren Kalis gemischten Rückstand in einem Destillirapparate bis zum Rothglühen. Die jetzt in reichlicher Menge auftretenden salpetrigen Dämpfe beweisen die Gegenwart von Salpetersäure; es ist also die Möglichkeit der Umwandlung des Stickoxyduls in Ammoniak und Salpetersäure ausser Zweifel gesetzt.

---

4) Ueber die Anwendung der Dialyse zur Auffindung giftiger Substanzen.

Von O. Reveil.

(Compt. rend. t. 60, p. 453.)

Aus dieser Arbeit geht folgendes hervor:

1) Die Dialyse kann in gewissen Fällen vortheilhaft zur Auffindung von Giften und ihrer Trennung von organischen Stoffen angewendet werden.

2) Die Gegenwart fetter Substanzen hindert die Trennung, und zwar um so mehr, je grösser ihre Quantität und je feiner sie zertheilt (emulsirt) sind.

3) Die Scheidung von Kolloid- und Krystalloidsubstanzen geht um so schneller vor sich, je grösser der Unterschied in der Temperatur der Flüssigkeit im Dialysator und der im Recipienten ist.

4) Eiweissstoffe sind, wenn es sich um Gifte, die mit ihnen unlösliche Verbindungen eingehen, handelt, sehr hinderlich, so z. B. bei Kupfer, Quecksilber, Eisen, Blei, Zinn u. s. w. Hat in diesem Falle die Dialyse negative Resultate gegeben, so muss man die Flüssigkeit mit Salz- oder Salpetersäure aufkochen, das Coagulum abnehmen, zerreiben, nochmals mit saurem Wasser kochen und die Lösung in den Dialysator bringen.

5) Bei solchen Substanzen, welche sich nicht mit Eiweiss verbinden, ist die Gegenwart des letzteren nicht so hinderlich, so z. B. bei den Alkaloiden, der arsenigen und Arsensäure, den arsenig- und arsensauren und den Alkalicyanverbindungen. Besser arbeitet es sich aber, wenn man

die Flüssigkeit mit angesäuertem Wasser aufkocht und das Coagulum weiter behandelt.

6) Niemals ist die Trennung der giftigen Krystalloidsubstanzen, selbst bei der grössten Vorsicht so vollständig, um direct in der Flüssigkeit durch die gewöhnlichen Reagentien den betreffenden Körper nachweisen zu können.

7) Die Abscheidung der in organischen Flüssigkeiten (Milch, Urin, Blut, Fleischflüssigkeit, Galle u. s. w.) gelösten Alkaloide geht sehr langsam und für jedes derselben auf besondere Weise vor sich. Manchmal dauert die Dialyse fünf bis zehn Tage, dann kann man sie beschleunigen, indem man täglich das Wasser in dem äusseren Gefässe, so wie die Membran erneuert.

8) In der dialysirten Flüssigkeit können die Alkaloide durch Jodquecksilberkalium nachgewiesen werden, und hat man es mit einer farblosen Flüssigkeit zu thun, so kann man den Niederschlag sofort weiter prüfen.

9) Bei Flüssigkeiten, welche Alkaloide wie Atropin, Aconitin, Daturin, Solanin, Veratrin, oder das neutrale Digitalin, deren chemische Eigenschaften noch nicht hinlänglich bekannt sind, enthalten, muss man durchaus ihr physiologisches Verhalten prüfen.

10) Dasselbe muss in dem Falle geschehen, wo es sich um besser charakterisirte Alkaloide wie Morphin, Strychnin, Brucin u. s. w. handelt, die mit solchen Stoffen gemengt sind, welche die Reactionen verändern oder verdecken.

LVII.

Ueber die unorganischen Bes bayerischen Hopfe

Von

C. Gilbert Wheeler.

Bei dem grossen Interesse, welches in commerzieller, wie in landwirthschaftlic lag es nahe, zu untersuchen, ob die Güte welchem Zusammenhange mit den anor theilen der Dolde stehe, und falls sich interessanter Unterschied zwischen den testen Sorten finden sollte, die näheren stellen. Es sind in dieser Absicht von und eine böhmische Sorte verschiedener ren als Repräsentanten der in Bayern gelten können, sowie ferner auch der Bo und einer geringeren Sorte untersucht ich nachstehend die Resultate dieser Ar waren, ihrer Güte nach geordnet, folgen

I. von Spalt.
II. „ Weingarten (Spalt
III. „ der Holledau.
IV. „ Roth.
V. vom Aischgrund.
VI. von Lauf.
VII. „ Hersbruck.
VIII. „ Sulzbach.

Die böhmische Probe, von Saaz I Vergleichung wegen analysirt, aus glei ich noch die Analyse dreier englischer S Whitebine, XI. Kent Yellow Grape (Hampshire) mit. Sämmtliche Analyse Weise berechnet, und zwar sind in Ta baren Resultate, in Tabelle II. die nac Sand und Kohlensäure auf 100 Theile be

Thonerde	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Chlorkalium	Chlornatrium	Kieselsäure	Summe
—	18,74	—	—	3,84	15,20	100,00
—	11,38	—	—	5,20	18,64	100,00
—	13,88	—	4,20	0,21	14,31	100,00
—	16,86	—	6,10	1,90	14,81	100,00
—	15,33	—	5,57	7,09	12,38	100,00
—	14,86	2,32	9,94	1,41	11,76	100,00
—	17,37	—	2,09	4,33	11,92	100,00
—	16,92	—	4,04	2,41	13,45	100,00
—	9,20	2,88	4,47	3,93	17,07	100,00
—	14,05	5,40	1,66	7,23	21,60	100,00
—	9,48	4,33	2,29	3,29	25,83	100,00
—	17,65	5,30	9,11	0,73	19,53	100,00

*) *United States* Patent Office Report 18

Tabelle I.

Substanz.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Kali	32,83	28,60	29,72	28,99	31,60	37,79	30,59	36,17	27,43
Natron	1,27	4,58	—	—	—	—	—	—	—
Kalk	11,21	11,52	13,00	14,09	11,16	11,36	14,23	11,32	12,35
Magnesia	2,03	2,56	10,64	4,84	5,67	1,27	5,11	3,27	2,52
Eisenoxyd	0,64	2,04	0,31	0,78	1,65	6,48	1,04	0,91	1,75
Manganoxyduloxyd	Spur	Spur	Spur	fehlt	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Thonerde	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Phosphorsäure	14,47	8,66	11,05	13,62	12,76	12,67	13,77	14,75	6,49
Schwefelsäure	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	1,98	Spur	Spur	2,03
Chlorkalium	—	—	3,35	4,93	4,67	8,48	1,66	4,22	3,25
Chlornatrium	2,96	3,96	0,17	1,53	5,95	1,21	3,43	1,22	2,77
Kieselsäure	11,44	14,18	11,42	11,96	10,37	10,02	9,44	12,29	12,04
Kohlensäure	11,74	4,63	6,66	6,81	6,47	12,50	13,03	6,91	11,33
Kohle und Sand	9,15	17,29	12,80	11,93	8,93	1,91	8,25	7,70	15,61
Summe der p.C	97,74	98,02	99,02	99,48	99,23	99,67	100,55	98,86	97,57
Totalaschengehalt	9,93	9,23	9,89	7,64	7,56	9,14	6,93	7,45	8,42
Totalstickstoffgehalt	1,85						1,73		

Tabelle II.

Substanz.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
Kali	42,63	37,58	37,34	35,91	37,70	44,33	38,58	39,42	38,89	25,14	19,27	32,37
Natron	1,64	6,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kalk	14,50	15,14	16,32	17,46	13,19	13,33	17,96	16,09	17,51	15,97	24,58	9,77
Magnesia	2,63	3,36	13,36	5,99	6,77	1,49	6,44	5,88	3,57	5,77	6,35	4,87
Eisenoxyd	0,82	2,68	0,38	0,97	1,97	0,56	1,31	1,79	2,49	3,18	3,03	0,67
Manganoxyduloxyd												

384 die Coa subs um gent (Mil Alk beso fünf dem wie durc man man Aco talir bek gisc um Bru sind

Was zunächst die Darstellung der zu den Untersuchungen verwendeten Aschen der Hopfenproben anlangt, so geschah diese in einer Platinschale, mit darüber befestigtem Glasrohr zur Verstärkung des Luftzuges, bei einer im Tageslicht kaum sichtbaren Rothgluth. Dennoch zeigte die farblose Gasflamme in der von der heissen Asche aufsteigenden Luft starke Natronreaction. Die Einäscherung gelang auf diese Weise sehr gut und schnell, und war das erhaltene Product, wenn gleich selbst nach mehrstündigem Erhitzen noch kohlehaltig, doch von ziemlich weisser Farbe und überaus lockerer Beschaffenheit.

Die qualitative Analyse zeigte, dass die Asche in concentrirter kalter Salzsäure unter mässiger Kohlensäureentwickelung vollkommen löslich war. Der Rückstand bestand aus etwas Kohle und dem zufällig in die Hopfendolde gekommenen Sand. Bei allen Sorten fand sich weit mehr Phosphorsäure als Eisen, Spuren von Mangan, letzteres fehlte in VII., dagegen enthielt IX. (Saaz) und VI. (Lauf) viel Schwefelsäure, alle anderen nur Spuren davon.

Darnach wurde nun die quantitative Analyse nach der von Fresenius*) vorgeschlagenen Methode vorgenommen. Die zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne gebrachte salzsaure Lösung wurde nach dem Wiederauflösen auf ein bestimmtes Volumen, gewöhnlich 300 C.C., gebracht und dann je 100 C.C. zu den Bestimmungen der einzelnen Stoffe verwandt. Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und Phosphorsäure wurden in einer, die Alkalien in der zweiten Menge bestimmt. Chlor wurde im wässrigen Auszug der Asche nach Mohr durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung und einfach-chromsaurem Kali als Index bestimmt, die Kohlensäure ebenfalls nach Mohr**) durch Austreiben, Ueberführen in kohlensauren Kalk und Titriren desselben.

Es wurde ferner der Gesammtstickstoffgehalt der ganzen Dolden durch Verbrennen mit Natronkalk, jedoch nur bei I. und VII. bestimmt, da die Resultate aber nicht erheblich verschieden waren, so wurden die Versuche nach

*) *Anl. zur quant. Anal.* 3. Aufl. p. 512 ff.
**) *Titrirmethode*, 2. Aufl. p. 95 ff.

dieser Richtung nicht fortgesetzt. Das Mischen der einzeln in die Verbrennungsröhre gebrachten Dolden mit dem Natronkalk liess sich mittelst eines Mischdrahtes sehr gut ausführen, indem die lufttrocknen Pflanzentheile dadurch vollständig entblättert wurden. Das erhaltene Ammoniak wurde von Normalschwefelsäure absorbiren gelassen und die nichtneutralisirte Säure mit Normalkali titrirt, nach Peligot*).

Die Bodenanalysen.

Von den zu den Aschen gehörenden Bodenproben wurden nur die zu den zwei extremsten Sorten gehörenden, von Spalt und von Hersbruck einer quantitativen Analyse unterworfen.

Der Boden von Spalt ist ein zerfallener Keupersandstein von rothbrauner Farbe, sehr feinem Korn und ziemlich gleichmässiger Beschaffenheit; der von Hersbruck gehört zum oberen oder weissen Jura (Malm) und ist mehr braun als roth, mit Bruchstücken von Kalk- und anderen Gesteinen dieser Formation vermengt, dem Aussehen nach weit reicher an organischen Bestandtheilen als der von Spalt**).

Beide Proben wurden lufttrocken durch ein Sieb, dessen Löcher nicht ganz 1 Mm. Weite hatten, gesiebt und die feinsten Theile zur Analyse verwandt.

Diese wurde im Allgemeinen nach der von Prof. Dr. E. Wolff vorgeschlagenen Methode***) ausgeführt, jedoch nicht mit derselben Ausführlichkeit, da dieselbe für den vorliegenden Zweck unnöthig erschien.

Es wurden 300 Grm. Boden 48 Stunden lang bei einer mittleren Temperatur von 14° C. unter häufigem Umschütteln mit 1000 C.C. concentrirter, reiner Salzsäure (Spec. Gew. 1,15) extrahirt, dann die überstehende Flüssigkeit möglichst vollständig abgehoben, der Rest filtrirt, ausge-

*) Fresenius, Anl. zur quant. Anal. 3. Aufl. p. 140 ff.

**) Die Proben wurden von fünf verschiedenen Stellen des betreffenden Feldes in einer Tiefe von 6 bis 12 Zoll genommen, gemischt und davon die Durchschnittsprobe genommen.

***) *Zeitschr. für anal. Chem. v. Fresenius. Jahrg. III, Heft.*

waschen, getrocknet und gewogen. Lösung und Waschwasser wurden unter Zusatz von etwas Salpetersäure zur Zerstörung der organischen Substanzen, zur staubigen Trockne verdampft, um die gelöste Kieselsäure abzuscheiden, nach dem Wiederauflösen filtrirt und auf 1 Liter verdünnt. Dabei gingen vom Spalter Boden nur 4,264 p.C. in Lösung über, während der Hersbrucker 10,9666 p.C. an die Säure abgab.

In einer abgemessenen Menge dieser Normallösung wurden nun Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und Phosphorsäure bestimmt, in einer zweiten aber Schwefelsäure und die Alkalien.

In anderen Mengen des lufttrocknen Bodens wurde der Wassergehalt, der Glühverlust, Gesammtstickstoffgehalt und Chlor sowie Kohlensäure bestimmt.

Detail des Verfahrens.

Zu 10 C.C. der ziemlich verdünnten Normallösung wurde eine Lösung von ameisensaurem Ammoniak so lange zugesetzt, bis die Flüssigkeit eine tief rothe Färbung annahm, dann zum Kochen erhitzt, wodurch nach Wolff a. a. O. alle Phosphorsäure und alles Eisen in den Niederschlag kommen soll. Ersteres fand ich bestätigt, jedoch wollte es mir in mehrfachen Versuchen unter verschiedenen Bedingungen nicht gelingen, alles Eisen auf diese Weise zu fällen. Selbst nach zweimaliger Anwendung des genannten Reagens gab Schwefelammonium noch einen schwarzen Niederschlag im Filtrat. Dieser Rest des Eisens wurde später bestimmt. Jedenfalls muss die Flüssigkeit stark verdünnt sein und von dem Salz kein zu grosser Ueberschuss zugesetzt werden. Zur Trennung der Phosphorsäure von Eisen und der Thonerde kann man nach Schulze das Schmelzen des Niederschlags mit Aetzkali oder Natron im Silbertiegel anwenden. Auch beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali erhielt ich gute Resultate. Soll in der Lösung des Niederschlags in Salzsäure nur Phosphorsäure bestimmt

Schulze, nach Zusatz von
agnesia geschehen.

Ich versuchte auf Vorschlag Waringtons*) statt der Weinsäure die Anwendung der Citronensäure, erhielt jedoch stets viel zu wenig Phosphorsäure, auch nachdem die Ameisensäure durch Oxydation mit chlorsaurem Kali zerstört war.

Das Filtrat von dem mit ameisensaurem Ammoniak erhaltenen Niederschlag wurde mit Chlorwasser versetzt, mit Ammoniak übersättigt und gekocht. Es fällt Thonerde, Eisen und Mangan, die von einander durch kohlensauren Baryt, wodurch Eisen und Thonerde gefällt werden, Mangan in Lösung bleibt, getrennt werden. Eisen und Thonerde wurden zusammengewogen, das Eisen dann titrirt**) und die Thonerde aus dem Verlust bestimmt, das Mangan durch kohlensaures Natron aus der vom Baryt befreiten Lösung gefällt.

In dem ammoniakalischen Filtrat von Thonerde, Eisen und Mangan wurde Kalk und Magnesia durch oxalsaures Ammoniak und phosphorsaures Natron bestimmt.

Bestimmung der SO_3 und der Alkalien.

In 50 C.C. der Lösung wurde die Schwefelsäure mit Chlorbaryum bestimmt, dann das Filtrat mit einem Ueberschuss reiner Kalkmilch gefällt. Das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak von alkalischen Erden befreit, wurde zur Trockne verdampft, ganz schwach geglüht, wieder gelöst, mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, abgedampft und diess so lange wiederholt bis sich die Chloralkalien klar in Wasser lösten, was oft erst nach drei- bis viermaliger Fällung der Fall war. Die Chloralkalien wurden nun gewogen und das Kali mittelst Platinchlorids bestimmt, Natron aus dem Verlust gefunden.

Bestimmung einiger anderer Bestandtheile.

Chlor wurde im Boden nach Mohr***) durch Titration bestimmt, nachdem derselbe mit einer Lösung von chlorfreiem Salpeter befeuchtet und geglüht, dann mit Wasser ausgezogen worden.

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. I, Série 4. 1864. p. 477.

**) Diese Eisenmenge plus der ersterwähnten giebt den Totalgeh

***) Titrirmethoden, II. Aufl., p. 482.

Die Bestimmung der Kohlensäure des Bodens wurde nach der bei den Aschen erwähnten Methode vorgenommen, doch wurde auch der von Mohr*) zu diesem Zweck besonders vorgeschlagene Apparat einmal angewendet, jedoch möchte ich dabei dem Ammoniak vor der Lösung des Aetzbaryts in Aetzkali den Vorzug geben, weil letztere beim Abfiltriren des gebildeten kohlensauren Baryts sehr rasch Kohlensäure anzieht, und deshalb leicht zu viel davon ergiebt.

Das hygroskopische Wasser der beiden Sorten wurde dadurch bestimmt, dass eine gewogene Quantität desselben in einer Trockenröhre bei 100° C. im Chlorcalciumbade so lange unter Darüberleiten eines trockenen Luftstromes erhitzt wurde, bis keine Gewichtsabnahme mehr bemerklich war.

Der Gesammtgehalt der Bodenproben an Stickstoff wurde auf die gewöhnliche Art, durch Erhitzen desselben mit Natronkalk und Titriren des erhaltenen Ammoniaks ermittelt. Nachstehende Tabelle enthält die directen Resultate der beiden Analysen.

Bestandtheile.	Spalt.	Hersbruck.
Kali	0,14066	0,43941
Natron	0,00562	0,13439
Kalk	0,07233	1,29200
Magnesia	0,03833	0,65519
Eisenoxyd	1,43286	3,07000
Manganoxyduloxyd	0,05066	0,33000
Thonerde	0,58000	1,60200
Phosphorsäure	0,42218	0,35873
Schwefelsäure	0,00966	0,04055
Chlorkalium	—	—
Chlornatrium	0,01826	0,02651
Kieselsäure	0,02805	0,07340
Kohlensäure	0,14053	0,10130
Wasser	2,06500	3,01000
Unlösliches	95,73667	89,03334
Summa	100,74881	100,24031
Gesammtstickstoffgeh.	0,22600	0,16144
Glühverlust d. bei 100° getr. Bodenproben	5,09	6,68

Bei der Ausführung der beschriebenen Analysen ist mir mein Assistent, Herr Dr. Seelhorst, sehr behülflich gewesen, wofür ich ihm bestens danke.

Nürnberg, im März 1865.

*) Titrirmethoden, II. Aufl., p. 481.

LVIII.

Ueber die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Arsen- und Antimonwasserstoff und Versuche zur Darstellung eines reinen Antimonwasserstoffs.

Von

Dr. Theodor Humpert.

Wenn man durch concentrirte Schwefelsäure, welche das spec. Gew. von 1,74—1,843 besitzt Arsenwasserstoffgas leitet, so beobachtet man bald ein Braunfärben der Schwefelsäure und nach längerem Durchleiten einen flockigen braunen Niederschlag, der ganz das Aussehen von festem Arsenwasserstoff hat, wie er von Wiederhold*) durch Behandlung einer Legirung von Zink und Arsen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wurde. Nach langem, etwa dreistündigem Durchleiten, lässt sich in der Flasche Schwefelwasserstoff vermittelst Ammoniak und Nitroprussidnatrium deutlich nachweisen, und wenn das Durchleiten noch länger fortgesetzt wird, scheidet sich gelbes Schwefelarsen ab. Der braune Niederschlag wurde daher in grösserer Menge dargestellt, um ihn der Analyse zu unterwerfen. Das Arsenwasserstoffgas wurde vermittelst Zink, Wasser und verdünnter Schwefelsäure, welche mit Arsensäure versetzt war, entwickelt, das Gas erst gewaschen, dann durch verdünnte Kalilösung geleitet, um etwa im status nascens**) entstandenes Schwefelwasserstoffgas zu entfernen, und nun durch fünf bis sechs Waschflaschen, in denen reine concentrirte Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,78 enthalten war, geleitet. Das Durchleiten dauerte immer nur eine Stunde, um den Niederschlag möglichst frei von Schwefelarsen zu erhalten. Der entstandene Niederschlag wurde sodann mit der Schwefelsäure in sehr viel Wasser gegossen, um Erhitzung mög-

*) Dies. Journ. **89**, 483.

) Kolbe, Ann. der Chem. u. Pharm. **119, 174.

lichst dabei zu vermeiden. In sehr kurzer Zeit setzt sich dann der braune Niederschlag ab und kann durch Decantation von der anhängenden Schwefelsäure gereinigt werden. Ueber Schwefelsäure getrocknet und analysirt wurden folgende Zahlen erhalten.

I. 0,4365 Grm. Substanz gaben 1,0506 arsensaure Ammon-Magnesia.
0,7526 Grm. Substanz gaben 0,2525 schwefelsauren Baryt.

II. 0,5104 Grm. Substanz gaben 1,2280 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia.
0,6943 Grm. Substanz gaben 0,2330 schwefels. Baryt.

III. 0,5613 Grm. Substanz gaben 1,3516 arsensaure Ammon-Magnesia.
0,5209 Grm. Substanz gaben 0,1745 schwefels. Baryt.

Hieraus berechnet sich:

	I.	II.	III.
Arsen	95,00	94,83	95,04
Schwefel	4,60	4,64	4,61

Zur Bestimmung des Arsens wurde mit rauchender Salpetersäure oxydirt, und die dann stark alkalisch gemachte Lösung mit einem Gemenge von schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium versetzt, die entstandene arsensaure Ammoniak-Magnesia abfiltrirt, mit ammoniakalischem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet, wobei die Verbindung $2.MgO.NH_4O.AsO_5 + HO$ zurückbleibt.

Ein andrer Theil wurde ebenfalls mit rauchender Salpetersäure oxydirt und die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Eine qualitative Analyse hatte noch Wasserstoff ergeben, der sich indessen der geringen Menge wegen nicht mit der Waage ermitteln liess und daher volumetrisch bestimmt wurde. Ein oben umgebogenes und beliebig eingetheiltes Glasrohr wurde am umgebogenen Ende zu einer feinen Spitze ausgezogen, hierauf wurde in den umgebogenen Theil eine gewogene Menge der Substanz hereingebracht, das Rohr in einen Cylinder mit Quecksilber gestellt, und nun ein Strom trockner Kohlensäure*)

*) Poggendorff's Ann. Bd. 118, p. 615. Es ist durchaus nöthig, die atmosphärische Luft aus dem Apparate durch Kohlensäure

durchgeleitet, um die atmosphärische Luft zu verdrängen. Alsdann wurde die ausgezogene Spitze zugeschmolzen und der Stand des Quecksilbers, Temperatur und Barometerstand notirt. Die Substanz wurde nun erhitzt, wobei der feste Arsenwasserstoff in freien Wasserstoff und metallisches Arsen zerfällt. Die Volumvermehrung gab den Wasserstoff, welcher in der Verbindung enthalten ist. Es wurde dann der vom Wasserstoff eingenommene Raum mit Quecksilber kalibrit und dieses gewogen. Aus dem Gewichte desselben konnte die Menge des Wasserstoffs berechnet werden. Auf diese Weise wurde durch zwei Bestimmungen der Wasserstoffgehalt zu 0,32 p.C. und 0,29 p.C. gefunden.

Es wird also das Arsenwasserstoffgas durch concentrirte Schwefelsäure zunächst in festen Arsenwasserstoff zerlegt, diesem wird noch mehr Wasserstoff entzogen und es scheidet sich metallisches Arsen ab, welches mit dem gleichzeitig aus der Schwefelsäure durch Reduction entstandenen Schwefel und Schwefelwasserstoff Schwefelarsen bildet. Dass der braune Niederschlag keine constante Verbindung von Arsen mit Wasserstoff und Schwefel ist, sondern dass die Zusammensetzung wesentlich von der Dauer der Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf die Schwefelsäure abhängig ist, geht daraus hervor, dass Portionen der Substanz zu verschiedenen Zeiten dargestellt, ungleiche Zusammensetzung haben. So wurden bei der Analyse einer andern Menge, die durch längeres Einleiten von Arsenwasserstoff in Schwefelsäure erhalten wurde, folgende Zahlen gefunden:

Arsen 88,45 p.C.
Schwefel 9,13 „

Je länger man die Einwirkung dauern lässt, um so mehr Schwefel und um so mehr Wasserstoff lässt sich in der Substanz nachweisen. Es gelang nicht, trotz vieler Versuche, den Körper ganz rein von Schwefel zu erhalten. Es wurde nun noch ermittelt, bei welcher Concentration der Schwefelsäure das Arsenwasserstoffgas zerlegt wird.

---

zu verdrängen, weil sonst beim Erhitzen der Sauerstoff der Luft sich mit dem Arsen zu arseniger Säure verbindet und man dann statt einer Vergrösserung des Volumens eine Contraction erhält.

Mehrere Flaschen wurden mit Schwefelsäure von verschiedener Concentration gefüllt, mit einander verbunden und dann anhaltend ein Strom Arsenwasserstoffgas durchgeleitet. Dabei zeigte sich, dass Schwefelsäure von dem spec. Gew. 1,26 noch durch Arsenwassserstoff unter Abscheidung der braunen Substanz zersetzt wird.

Antimonwasserstoffgas.

Das Antimonwasserstoffgas wirkt ebenso wie das Arsenwasserstoffgas reducirend auf die Schwefelsäure ein. Es scheidet sich ein schwarzes sammtglänzendes Pulver ab, welches wie beim Arsenwasserssoff nach Umständen Antimon, verbunden mit Wasserstoff, oder ein Gemenge von Antimonwasserstoff und Schwefelantimon ist. Gleichzeitig beobachtet man das Auftreten von Schwefelwasserstoff. Wegen der geringen Menge Antimonwasserstoff, welche man erhält beim Zersetzen einer Legirung von Antimon und Zink ist auch die Einwirkung auf die concentrirte Schwefelsäure ungleich schwächer wie beim Arsenwasserstoff, und man kann selbst durch Tage langes Einleiten nur wenige Centigramme der Substanz erhalten.

Die bis jetzt bekannten Darstellungsmethoden des Antimonwasserstoffgases liefern dasselbe nie rein, sondern stets mit viel Wasserstoff vermischt. Nach den Angaben von Lassaigne*) soll zwar durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf eine Legirung von 3 Theilen Zink und 2 Theilen Antimon ein Gas erhalten werden, welches blos 2 p.C. freien Wasserstoff enthält. Capitaine**) nimmt eine Legirung von 2 Theilen Zink mit 1 Theil Antimon und will damit ein beinahe ganz reines Antimonwasserstoffgas erhalten haben.

A. Vogel***) hat bemerkt, dass die Legirung von Capitaine beim Behandeln mit Salzsäure ein sehr viel freien Wasserstoff enthaltendes Gas liefert. Zur näheren Prüfung dieser Angabe wurden folgende Versuche ange-

*) Gmelin, Handb. der Chemie. 2, 743.
**) Ebendaselbst.
***) Ebendaselbst.

stellt. Die Analyse eines Gemenges von Antimonwasserstoffgas lässt sich leicht mit Hülfe einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ausführen, durch welche das Antimonwasserstoffgas leicht zersetzt und in Antimonsilber übergeführt wird.

$$3(AgO.NO_5) + SbH_3 = 3(HO.NO_5) + SbAg_3.$$

Es wurde nun Antimonwasserstoffgas mit Hülfe der Capitaine'schen Legirung dargestellt, wobei indessen die Gasentwickelung nur sehr langsam vor sich geht und das Gas in einer graduirten Röhre aufgefangen. Nach dem vollständigen Anfüllen derselben wurde das untere Ende unter Wasser mit einem doppelt durchbohrten Korke in welchem zwei Glasröhren eingesetzt waren, die durch Kautschukröhren mit Quetschhähnen sich verschliessen liessen, verstopft. Es wurde nun in das Rohr eine genügende Quantität Silberlösung eingesogen, geschüttelt und die Quetschhähne sodann unter Wasser geöffnet. Hierbei ergab sich, dass jedesmal nur eine geringe Volumverminderung eingetreten war, welche höchstens 4—5 Volumprocente betrug. Gas, welches auf die Weise dargestellt worden war, dass man zu Zink und verdünnter Schwefelsäure eine Chlorantimonlösung zufügte, zeigte sich reicher an Antimonwasserstoffgas. Es betrug hier die Volumverminderung 10—12 p.C. Das nach der Absorption in der Röhre übrigbleibende Gas zeigte sich bei allen Versuchen als reiner Wasserstoff. Es verbrannte stets ohne die geringste Abscheidung von Antimonflecken. Es wurden daher einige Versuche angestellt, um reines Antimonwasserstoffgas zu erhalten, um vermittelst desselben genügende Qantitäten der erwähnten schwarzen Substanz darzustellen. Da eine Legirung von Antimon mit Natrium oder Kalium bei Behandlung mit Jodverbindungen organischer Alkoholradicale, wie Jodmethyl und Jodäthyl leicht Verbindungen von Antimon mit diesen Radicalen giebt, deren Zusammensetzung derjenigen des Antimonwasserstoffgases analog ist

Antimonwasserstoff SbH_3
Stibmethyl $Sb(C_2H_3)_3$
Stibäthyl $Sb(C_4H_5)_3$

so liess sich hoffen, dass durch Einwirkung von Jodwasserstoffgas auf die angegebene Legirung, Bildung von Antimonwasserstoffgas eintreten würde.

Der Versuch hat indessen diese Voraussetzung nicht bestätigt. Eine Legirung von ungefähr 10 Theilen Antimon und 1 Theil Natrium (durch allmähliches Eintragen von Natrium in geschmolzenes Antimon dargestellt) wurde gepulvert in eine lange Röhre gebracht, und durch dieselbe trocknes Jodwasserstoffgas geleitet. Das Jodwasserstoffgas wurde dargestellt durch Einwirkung von Wasser auf eine Mischung von Jodphosphor und feinem Quarzsande. Die Entwickelung ging beim Erwärmen sehr leicht vor sich. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf die Legirung trat eine sehr starke Wärmeentwickelung ein, es entstand Jodnatrium, allein aus dem Ende der Röhre entwich blos reiner Wasserstoff ohne die geringste Spur von Antimonwasserstoffgas; beim Ausströmen aus einer feinen Spitze, gab es, angezündet, keine Antimonflecken. Die hohe Temperatur, welche bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Antimonnatrium entstand, musste jedenfalls der Bildung von Antimonwasserstoff hinderlich sein, da bekanntlich dieses Gas beim Erwärmen sehr leicht zerfällt. Um die Wärmeentwickelung zu verhindern, wurde bei einem zweiten Versuche das Antimonnatrium mit viel Quarzsand vermischt und in die Röhre gegeben. Beim Ueberleiten von Jodwasserstoffgas trat hierbei nur eine schwache Erhitzung des Rohres ein, jedoch bildete sich auch hierbei kein Antimonwasserstoffgas. Es wurde ferner die Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Antimonnatrium versucht, das ebenfalls gepulvert in eine lange Röhre gebracht wurde. Es entstand beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoffgas sogleich unter Erwärmung Bildung von Schwefelnatrium. Das aus der Röhre entweichende Gas brannte indessen auch hier ohne Antimonflecken an einer Porcellanschale abzusetzen. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde anstatt Antimonnatrium eine Legirung von Antimon und Zink angewandt und über dieselbe im gepulverten Zustande trocknes Jodwasserstoffgas geleitet. Es entstand Jodzink und freier Wasserstoff. Während also auf trockenem

Wege nie eine Bildung von Antimonwasserstoffgas erhalten wurde, wurde dieses dagegen möglich bei Anwendung wässriger Flüssigkeiten. Die gewöhnlichen bis jetzt bekannten Bildungsweisen des Antimonwasserstoffgases liefern alle das Gas nur auf nassem Wege, allein nie rein.

Als ein Verfahren, welches das Antimonwasserstoffgas concentrirter liefert, als alle bekannten Darstellungsarten, wurde folgendes gefunden. Es wird eine Legirung von Natrium und Quecksilber in einen Kolben gebracht, und darin mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Dreifach-Chlorantimon übergossen. Unter Aufschäumen entwickelt sich sogleich Antimonwasserstoffgas, welches aber sehr leicht und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur sich wieder zersetzt. Man findet nämlich, dass die nicht von der Flüssigkeit bedeckten Wandungen des Kolbens sich bald mit einem dicken Ueberzug von metallischem Antimon bekleiden. Ein mit viel Wasserstoff vermengtes Antimonwasserstoffgas wie es auf die gewöhnliche Weise erhalten wird, zeigte diese Erscheinung nicht. Angezündet brannte das Gas mit fahler Flamme unter Abscheidung eines dicken Rauches von antimoniger Säure. Legirungen von Calcium mit Antimon, Magnesium mit Antimon gaben mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt immer nur viel freien Wasserstoff enthaltenden Antimonwasserstoff.

LIX.

Volumetrische Bestimmung des Zinks in Erzen.

Von

Galletti.

(Bullet. de la societé chim. août 1864. p. 83.)

Gelegentlich der Untersuchung kupferhaltiger Erze aus den ligurischen Apenninen lag es mir daran, eine leichte, schnelle und sichere Methode zur Bestimmung des Kupfers

zu haben, welche ich in der Anwendung des Ferrocyankaliums gefunden zu haben glaube. Nach meinen Versuchen lässt sich damit noch ein Theil Kupfer als saures Chlorammoniumsalz, in 500000 Theilen Wasser aufgelöst nachweisen.

Ich habe nun gefunden, dass man mit derselben Normallösung von Ferrocyankalium auch das Zink in allen Kupfererzen bestimmen kann; da dieses sich ganz gleich verhält. Betreffs der Empfindlichkeit hierbei ist anzuführen, dass $\frac{1}{300000}$ Zink mit Ferrocyankalium deutlich nachgewiesen werden konnte. Ein Deciliter meiner Ferrocyankaliumnormallösung fällt 1 Grm. Zink als Ferrocyanzink aus.

Da durch ein Aequivalent Ferrocyankalium zwei Aequivalente Zink, $2 \times 406{,}50 = 813{,}00$, gefällt werden, $FeCy_3K_2 + 2.ZnCl = 2.KCl + FeCy_3.Zn_2$, so hat man nach der Gleichung $813{,}00 : 2641{,}1 = 100 : x = 324{,}85$ für die Normallösung 32,485 Grm. Ferrocyankalium in einem Liter Wasser zu lösen. Mit dieser Lösung wurde nun der durch andere Methoden bekannte Zinkgehalt mehrerer Erze bestimmt und beide Resultate in völliger Uebereinstimmung gefunden. Bei reichhaltigen Mineralien wendet man $\frac{1}{2}$ Grm., bei weniger als 25 p.C. Zinkgehalt 1 Grm. Substanz an.

Zuerst behandelt man sie mit Königswasser (oder bei Blende erst mit Salpetersäure allein) und erhitzt, bis alle Salpetersäure fortgegangen, verdünnt mit Wasser, setzt überschüssiges Ammoniak zu, um das Eisen als Oxyd zu fällen, lässt einige Minuten aufkochen, filtrirt die Flüssigkeit in ein ungefähr drei Deciliter haltendes Gefäss und wäscht den Rückstand gut mit ammoniakalischem Wasser aus. Die so erhaltene ammoniakalische Chlorzinklösung wird durch Essigsäure angesäuert und dann mit der Normallösung, welche aus einer graduirten Bürette zugesetzt wird, das Zink ausgefällt.

Ein Cubikcentimeter der Normallösung entspricht 0,01 Grm. Zink, braucht man also zur Ausfällung des aus 1 Gr. Mineral gelösten Zinks 10 C.C., so enthält jenes 10 p.C. Zink. Gegen das Ende der Operation, wo der Niederschlag weniger voluminös wird, setzt man nur Viertel-Cubikcentimeter zu und erhält so die Bruchtheile der Procente. Nach jedem

Zusatze muss man umrühren, wodurch zugleich das Absetzen des Niederschlags beschleunigt wird. Diess letztere wird noch besser durch Erhitzen der Chlorzinklösung auf 40° erreicht.

Wird die Flüssigkeit auf weiteren Zusatz von Normallösung milchig, so ist der Versuch beendigt.

Mit der Blende kommt häufig Bleiglanz vor, der durch die Salpetersäure nur zum grössten Theil in Bleisulphat verwandelt wird, wesshalb man zur völligen Entfernung des Bleis etwas Schwefelsäure zusetzen und bis zur vollständigen Verjagung der Salpetersäure erhitzen muss.

Es wird gut sein, jede Analyse doppelt auszuführen, das erste Mal, indem man die Normallösung vorsichtig in kleinen Mengen nach einander, das zweite Mal, indem man fast die ganze nöthige Menge derselben auf einmal zusetzt, wobei man sich etwas unterhalb der im ersten Versuche gebrauchten zu halten hat. Gewöhnlich werden die Resultate stimmen, treten aber Differenzen auf, so ist die zweite Analyse als die richtigere anzusehen.

In den Laboratorien wird das Zink gewöhnlich als Oxyd bestimmt, indem man es als kohlensaures Salz fällt. Diese Methode ist besonders dann etwas schwierig, wenn es sich um Galmei mit Kalk- und Magnesiacarbonat handelt. Die letzteren müssen vor der Fällung mit kohlensaurem Natron weggeschafft werden, was viel Mühe und Zeit kostet, wogegen bei meiner Methode, abgesehen von ihrer Einfachheit und Geschwindigkeit in der Ausführung, die Gegenwart der alkalischen Erden in der Zinklösung kein Hinderniss ist.

LX.

Ueber die Zusammensetzung der Manganerze und das specifische Gewicht derselben und der Manganoxyde überhaupt.

Von

Rammelsberg.

(Ber. der Berl. Acad. Febr. 1865.)

Die Nichtisomorphie des Braunits und des Hausmannits mit den übrigen Sesquioxyden und mit der Spinellgruppe führt man gewöhnlich auf eine Heteromorphie dieser Körper zurück. Andererseits hat man den Grund in einer Verschiedenheit der Constitution zu finden gesucht, indem man annahm, jene Oxyde des Mangans seien Verbindungen von Manganoxydul und Superoxyd, eine Vorstellung, die in der Zersetzung durch Salpetersäure eine Stütze zu haben scheint. Herr G. Rose hat dieser Ansicht noch vor kurzem Beifall geschenkt*), und dadurch das Vorkommen sowohl anderer Monoxyde, wie z. B. des Baryts, als auch der Kieselsäure in diesen Manganerzen erklärt, welche als isomorphe Vertreter von $\dot{M}nO$ und MnO_2 in deren Mischung eingehen.

Die Richtigkeit dieser Hypothese lässt sich aber, wie ich sogleich darthun werde, durch die Analyse prüfen, obwohl diess bisher noch nicht versucht worden ist. Alle jene Manganerze nämlich bestehen gleichsam aus Manganoxydul und einer gewissen Menge Sauerstoff, dessen Verhältniss zu dem im Oxydul selbst enthaltenen die Oxydationsstufe des Mangans ergiebt. Im reinen Manganoxyde ist es = 1 : 2, im Oxydoxydul = 1 : 3, im Superoxyde = 1 : 1.

Wenn nun aber Braunit und Hausmannit = $\dot{M}n\ddot{M}n$ und $2\dot{M}n + \ddot{M}n$ sind, so ist klar, dass durch Eintreten isomorpher Bestandtheile $\dot{R}$ oder $\ddot{R}$ auf der einen oder anderen Seite jene einfachen Sauerstoffverhältnisse alterirt werden, was die Analyse anzeigen muss.

*) Pogg. Ann. 121, 318.

Enthält der Braunit z. B. ein anderes Monoxyd an Stelle einer gewissen Menge Manganoxydul, z. B. den sauerstoffärmeren Baryt, so muss der übrige Sauerstoff *mehr* betragen als die Hälfte des im Oxydul enthaltenen. Enthält der Braunit umgekehrt einen Vertreter des Superoxyds, z. B. Kieselsäure, so muss der übrige Sauerstoff *weniger* betragen als die Hälfte des im Oxydul enthaltenen.

Dieser *übrige* Sauerstoff ist es, welcher bei der Analyse aller Manganerze stets für sich bestimmt wird. Wir besitzen jetzt in der volumetrischen Jodprobe durch Bunsen eine genaue Methode zu seiner Bestimmung; er wird in Form einer äquivalenten Menge Chlor entwickelt, dessen Menge durch eine gleichfalls äquivalente Menge Jod ermittelt wird.

Von den genannten Voraussetzungen ausgehend habe ich den Braunit und Hausmannit, zugleich aber auch den Manganit und Pyrolusit von neuem untersucht und dabei den Sauerstoff durch jenes volumetrische Verfahren bestimmt, daneben auch die älteren Analysen in Betracht gezogen.

Braunit. In dem Braunit aus der Gegend von Ilmenau fand Turner nur 2,25 p.C. Baryt und 0,95 Wasser. Der Sauerstoff des Manganoxyduls und der Rest sind fast genau = 2 : 1, während, der Hypothese gemäss, die Zahl 2 nicht erreicht werden dürfte.

Ich habe von diesem Braunit viele Proben untersucht, möglichst reine Krystalle sowohl, wie die krystallinische Unterlage derselben, alle mit gleichem Resultat. Dieses Resultat weicht aber von dem Turner's dadurch gänzlich ab, dass danach der thüringische Braunit *nahe* 8 p.C. *Kieselsäure* enthält (auch in den reinsten Krystallen), dagegen nur sehr kleine Mengen Baryt und Kalk. Der Sauerstoff des Manganoxyduls und der Rest stehen in dem Verhältniss von 100 : 44 = 2 : 0,87 = 2,3 : 1. Der übrige Sauerstoff beträgt also *weniger* als die Hälfte des im Oxydul enthaltenen.

Hieraus folgt zunächst, dass die Kieselsäure nicht als solche beigemengt ist, und ferner scheint die Analyse eine Bestätigung dafür zu sein, dass der Braunit $\dot{Mn}\begin{cases}\ddot{Mn}\\ \ddot{Si}\end{cases}$ ist.

Dennoch kann ich mich für diese Ansicht nicht erklären und will versuchen, eine andere den theoretischen Vorstellungen über die chemische Constitution mehr entsprechende in Vorschlag zu bringen.

Braunit und Hausmannit zerfallen allerdings durch starke Salpetersäure in Oxydul und Superoxyd. Diess kann aber natürlich keinen Beweis dafür abgeben, dass beide daraus bestehen. Ebenso verhalten sich das künstliche Manganoxyd und Oxydoxydul, und zwar jenes, so wie es aus seinen Salzen, z. B. dem Sulfat, durch Zersetzung mittelst Wasser erhalten wird; als Basis von Salzen kann es aber nicht als $\dot{M}n\ddot{M}n$ betrachtet werden. Das in den Gliedern der Spinellgruppe z. B. im Franklinit vorkommende und Eisenoxyd vertretende Manganoxyd, sowie überhaupt das in vielen Mineralien, im manganhaltigen Brauneisenstein, in Phosphaten und Silicaten vorkommende Manganoxyd kann nur die Constitution der übrigen Sesquioxyde haben, und der Manganit, der sich sicherlich aus kohlensaurem Manganoxydul gebildet hat, kann bei seiner Isomorphie mit Göthit und Diaspor auch nur Mn_2O_3 enthalten.

Weit angemessener erscheint es, den Braunit als eine isomorphe Mischung von Manganoxyd und Manganoxydulbisilicat anzusehen, welchem letzteren die kleinen Mengen anderer Basen (Baryt, Kalk) zugehören. Die Formeln beider

$$Mn_2O_3 \text{ und } MnO + SiO_2$$

drücken zwar eine ganz verschiedene Constitution aus, allein diess ist nur eine Folge der herrschenden dualistischen Ansicht, deren Richtigkeit jetzt schon vielfach in Frage gestellt wird; beide Körper enthalten dieselbe relative und absolute Anzahl von Atomen von Radicalen und Sauerstoff.

Oxyd.		Silicat.	
Mn	O	Mn	O
Mn	O	Si	O
	O		O

Dazu kommt, dass Mangan und Silicium überhaupt analoge Körper sind (setzt die bestrittene Ansicht doch die Isomorphie von MnO_2 und SiO_2 voraus); beide sind für sich wahrscheinlich isomorph, und wie ich bei einer früheren

Gelegenheit*) gezeigt habe, treten Kiesel und Kohlenstoff im Roheisen als isomorph mit Mangan und Eisen auf.

Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, ist der Braunit von Ilmenau

$$\dot{Mn}\ddot{Si} + 3\ddot{Mn} = \left.\begin{matrix}\frac{7}{8}Mn\\ \frac{1}{8}Si\end{matrix}\right\}_2 O_3.$$

Der krystallisirte Braunit von S. Marcel ist ganz dasselbe, nur ist ein Theil Mangan durch Eisen ersetzt. Ihm kommt nach Damours Analyse die Formel $\left.\begin{matrix}Mn\\ Fe\\ Si\end{matrix}\right\}_2 O_3$ zu.

Ich muss daran erinnern, dass die hier vorgetragene Ansicht von der Constitution des Braunits nicht neu ist, sondern mit derjenigen vollkommen übereinstimmt, welche Mosander zuerst für das Titaneisen aufstellte. Als man später die Isomorphie der Titaneisen mit dem Eisenglanz dadurch zu erklären suchte, dass man sie als $\ddot{Ti}_m\ddot{Fe}_n$ betrachtete**), bewies ich durch zahlreiche Analysen und den Nachweis grosser Mengen Magnesia, dass diese Ansicht, im Sinne der herrschenden dualistischen Theorie aufgefasst, verworfen werden müsse, und die Titaneisen theils

$$\dot{Fe}\ddot{Ti} = \left.\begin{matrix}\frac{1}{2}Fe\\ \frac{1}{2}Ti\end{matrix}\right\}_2 O_3$$

theils

$$\left.\begin{matrix}\frac{1}{2}\dot{Fe}\\ \frac{1}{2}\dot{Mg}\end{matrix}\right\}\ddot{Ti} = \left.\begin{matrix}\frac{1}{2}Ti\\ \frac{1}{4}Fe\\ \frac{1}{4}Mg\end{matrix}\right\}_2 O_3$$

theils

$$\dot{R}\ddot{Ti} + n\ddot{Fe} = \left.\begin{matrix}Fe\\ Ti\\ Mg\end{matrix}\right\}_2 O_3$$

seien, wobei die Titaneisen, welche zur ersten und zweiten Art gehören, die Isomorphie des Titanats mit dem Eisenoxyd direct erwiesen.

Im Braunit spielt die Kieselsäure dieselbe Rolle wie die Titansäure im Titaneisen.

Hausmannit. In diesem Mineral treten die Nebenbestandtheile so zurück, dass die Analyse kein Mittel abgiebt, über

*) Monatsber. 1863. p. 188.

**) Nach dieser Ansicht könnte man im Braunit ein Siliciumsesquioxyd Si_2O_3 annehmen, weil $2\dot{Mn}\ddot{Si} = \ddot{Mn} + \ddot{Si}$ sein würde.

die Constitution, ob $\dot{M}n\ddot{M}n$ oder $\dot{M}n_2\ddot{M}n$ zu entscheiden. In den schönen Krystallen von Ilmenau fand ich nur Bruchtheile eines Procent von Kieselsäure und Baryt, und die Sauerstoffprobe gab fast genau so viel als die Rechnung für das reine Oxydoxydul fordert. Der neuerlich zu Filipstad vorgekommene krystallisirte Hausmannit, der mit gediegen Kupfer verwachsen ist, und Combinationen des Hauptoktaëders und des dreifach stumpferen bildet, enthält nur 0,13 p.C. Baryt, 0,14 Kalk, 0,41 Magnesia, und auch sein Sauerstoffgehalt entspricht der Rechnung.

Die Analysen von *Manganit* und *Pyrolusit* erwiesen die Reinheit der untersuchten Abänderungen und den supponirten Gehalt an Sauerstoff.

Die *specifischen Gewichte* der Manganerze sind schon vor längerer Zeit, grösstentheils von Haidinger, bestimmt, die der künstlich dargestellten Manganoxyde sind bisher wenig untersucht worden. Ich habe deshalb diese Bestimmungen von neuem vorgenommen und theile die Resultate nachstehend mit.

	R.	
I. Manganoxydul.		
Künstlich dargestellt	5,091	(4,726 Herapath).
II. Oxydoxydul.		
1. Künstlich dargestellt	4,718	
2. Hausmannit	4,856	(4,722 Haidinger).
III. Oxyd.		
1. Künstlich dargestellt	4,325	
2. Braunit*)	4,752	(4,818 Haidinger). (4,77 Damour).
IV. Oxydhydrat.		
Manganit	4,335	(4,328 Haidinger).
V. Superoxyd.		
Pyrolusit	5,026	(4,82—4,94 Turner). (4,88 Breithaupt).

*) Gehört eigentlich nicht hierher, wenn es sich um eine Vergleichung handelt.

Gemäss den älteren Versuchen nimmt die Dichte mit dem Gehalt an Sauerstoff zu. Aus meinen Wägungen folgt, dass diess in Bezug auf Hausmannit und Pyrolusit der Fall ist, aber sie ergeben auch, im geraden Widerspruch zu den älteren, dass der Hausmannit schwerer ist als der Braunit. Welche Unterschiede zwischen der künstlich dargestellten (vielleicht amorphen) Verbindung und der natürlichen krystallisirten stattfinden, springt dabei in die Augen, und wenn man die Dichte der künstlich dargestellten $MnO, MnO_{\frac{3}{2}}$ und $MnO_{\frac{3}{2}}$ vergleicht, so sieht man, dass mit Zunahme des Sauerstoffs die Dichte abnimmt. In keinem Falle verhalten sich bei den Oxyden des Mangans die Dichtigkeiten wie die Atomgewichte.

LXI.
Ueber das kohlensaure Natronkali.

Von
Franz Štolba in Prag.

Als ich unlängst eine ansehnliche Quantität Melassen-Pottasche zu reinigen hatte, bot sich reichlich Gelegenheit dar, über die Bildung und die Eigenschaften dieses zuerst von Herrn Prof. v. Fehling beschriebenen interessanten Doppelsalzes Beobachtungen zu machen, deren Resultate sich hier zusammengestellt finden.

Bildung und Darstellung des Salzes. Wenn man die Melassen-Pottasche, die stets ansehnliche Mengen von kohlensaurem Natron enthält (die betreffende enthielt 16 p.C. NaO, CO_2) mit dem gleichen oder dem $\frac{3}{4}$-fachen ihres Gewichtes Wasser übergiesst und einige Tage an einem Orte stehen lässt, welcher zeitweiligen Temperaturveränderungen ausgesetzt ist, so findet man in dem ungelösten Bodensatze zahlreiche grössere und kleinere Krystalle dieses Salzes, welches bekanntlich die Formel $KO, CO_2 + NaO, CO_2 + 12HO$ besitzt.

Giesst man nachher die obere klare Lösung ab, bringt sie in ein Gefäss und lässt an einem kühlen Orte stehen,

so setzen sich früher oder später sehr schöne, ebenfalls vollständig isolirte Krystalle ab, welche jedoch diessmal tafelförmig erscheinen, während die früheren Krystalle säulenförmig waren, einen sehr grossen Reichthum an Flächen zeigen und sich sehr schön ausnehmen. Es muss hier gleich bemerkt werden, dass diese Krystalle die flächenreichsten waren, die ich überhaupt erlangen konnte, und dass sie gleich den best ausgebildeten Krystallen anderer Darstellung von Herrn Prof. Ritter von Zepharowich untersucht wurden. Diese krystallographische Arbeit ist bereits abgeschlossen und wird in den Sitzungsberichten der Wiener Academie veröffentlicht werden.

Wird nun die Flüssigkeit bis zur Bildung einer deutlichen Salzhaut abgedampft, was in einer Eisenpfanne vorgenommen wurde, so scheidet sich nach längerem Stehen eine grosse Menge eines Salzgemisches aus, das aus einem mechanischen Gemenge dünn tafelförmiger Krystalle desselben Salzes mit kleinen Chlorkaliumkrystallen bestand und 19,3 p.C. der letzteren enthielt (a).

Die von diesem Salzgemisch geschiedene Mutterlauge, welche nunmehr eine gesättigte und nur wenige Procente fremder Salze enthaltende Lösung von kohlensaurem Kali war, wurde dazu benutzt, um durch Zusatz wechselnder Mengen reinen krystallisirten kohlensauren Natrons das Salz künstlich darzustellen. Es ergab sich hierbei das interessante Resultat, dass die Menge des überschüssig vorhandenen kohlensauren Kalis sowohl den Zusammenhang als auch den Flächenreichthum der Krystalle ungemein beeinflusse, ja bedinge.

b) Als 1 Gewichtstheil krystallisirter Soda und 2 Gewichtstheile Pottaschenlösung genommen, das Gemenge bis zur erfolgten Lösung erwärmt und erkalten gelassen wurde, entstand eine zusammenhängende Krystallisation, die aus Krystallen bestand, die das Ansehen schief rhombischer Säulen zeigten, gebildet von einer Hemipyramide, der schiefen Endfläche und einem oder zwei sehr untergeordneten Domen.

c) Als 1 Gewichtstheil krystallisirter Soda und 3 Gewichtstheile Pottaschenlösung genommen wurden, erhielt

man in gleicher Art neben zahlreichen losen Krystallen, an denen die Combinationsflächen mehr entwickelt waren, eine wenig zusammenhängende Krystallmasse, die gedrückt mit Leichtigkeit auseinander fiel. Die einzelnen Krystalle sahen einem Rhomboëder sehr ähnlich.

d) Als 1 Gewichtstheil krystallisirter Soda und 4 Gewichtstheile Pottaschenlösung genommen wurden, erhielt man blos lose und noch flächenreichere Krystalle, ebenso, wenn noch mehr Pottaschenlösung genommen wurde.

Um auch die Eigenschaften des chemisch reinen kohlensauren Natronkalis studiren zu können, wurde dasselbe aus 1 Theil trocknen kohlensauren Kalis, 1 Theil krystallisirten kohlensauren Natrons und 1 Theil Wasser dargestellt. Es wurden die Substanzen im Zustande der Reinheit angewendet, das Gemenge wurde bis zur erfolgten Auflösung erwärmt, filtrirt und das Filtrat in einer Porcellanschale an einem kühlen Orte krystallisiren gelassen.

Methode der Analyse. Die chemische Formel $KO,CO_2 + NaO,CO_2 + 12.HO$ fordert:

	p.C.			p.C.
Kali	20,47	oder	Kohlensaures Kali	30,03
Natron	13,47	„	Kohlensaures Natron	23,03
Kohlensäure	19,12	„	Wasser	46,93
Wasser	46,93	„		99,99
Summa	99,99			

das Aequivalent der krystallisirten Verbindung beträgt 230,12, der wasserfreien 122,11 (K = 39,12 gesetzt).

Die vorliegenden Salzproben wurden zum Behufe der Analyse wiederholt zerrieben und zwischen Filtrirpapier gepresst, bis der gewünschte Zweck erreicht war. Das Wasser wurde mit Beibehaltung der zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln durch Erhitzen und Glühen im Platintiegel ausgetrieben und als Glühverlust bestimmt. Der gewogene Rückstand wurde sammt Tiegel in heisses Wasser gebracht, Lakmustinctur zugesetzt, mit Normalschwefelsäure übersättigt, die Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben und nachher mit gleichwerthiger Kalilauge zurückgegangen. Die in dieser Art zur Neutralisation erforderliche Menge Normalschwefelsäure ist ein sehr genaues Maass der in der Verbindung enthaltenen Kohlensäure, welche aus der An-

zahl der verbrauchten C.C. Normalschwefelsäure mittelst des Factors 0,022 berechnet wurde. Die in dieser Art gefundenen Mengen von Wasser und Kohlensäure wurden mit der Theorie verglichen. Um jedoch versichert zu sein, dass bei der Bestimmung des Wassers kein Verlust an Salz stattgefunden habe, wurde für nothwendig erachtet, gleichzeitig die Menge der C.C.-Normalschwefelsäure zu bestimmen, welche ein gleiches Quantum desselben krystallisirten Salzes zur Sättigung erforderte. Hatte kein Verlust an Salz stattgefunden, so mussten beide Resultate genau übereinstimmen, widrigenfalls die Wasserbestimmung wiederholt werden musste.

In dem Falle, wo die analysirte Verbindung aus reinen Materialien dargestellt war und nur kohlensaures Kali und kohlensaures Natron enthielt, wurde in der geglühten Salzmasse das Verhältniss der beiden Carbonate mittelst der indirecten Analyse ermittelt. Kennt man nämlich ausser dem Gewichte des Salzgemenges auch das Gewicht der darin enthaltenen Kohlensäure, die sich, wie eben erwähnt, sehr leicht und genau bestimmen lässt, so lässt sich leicht eine Formel zur Berechnung der beiden Carbonate ableiten.

Es sei x gleich dem im Salzgemenge befindlichen kohlensauren Kali.

Es sei y gleich dem im Salzgemenge befindlichen kohlensauren Natron.

Es sei a gleich der im Salzgemenge befindlichen Kohlensäure

Es sei S gleich dem Gewichte der beiden Carbonate, so ist

$$y = \frac{a - 0{,}318287\,S}{0{,}096807} \text{ und } x = S - y.$$

Es konnte hier um so eher von der nur mit Vorsicht anzuwendenden indirecten Analyse Gebrauch gemacht werden, da immer entsprechend grosse Quantitäten des geglühten Salzgemisches zur Analyse verwendet werden konnten, da sich die beiden Carbonate bezüglich ihrer relativen Gewichtsmengen sehr oft so ziemlich das Gleichgewicht hielten, und auch zu diesen Zwecken nicht der höchste Grad der Genauigkeit erforderlich war. Uebrigens hatte sich das Verfahren an Probenanalysen bewährt. Auf die beschriebene Art wurden bei der Analyse der verschiedenen Krystallisationen folgende Resultate erhalten:

	Gefunden Wasser:		*Gefunden Kohlensäure:*	
bei a.	38,0 p.C.	anstatt 37,87 p.C.	15,62 p C.	anstatt 15,43 p.C.
	(*Chlorkalium* = 19,3 p.C.)			
„ b.	46,85 „	anstatt 46,93 p.C.	19,03 p.C.	anstatt 19,12 „
„ c.	46,95 „	„ 46,93 „	18,81 „	„ 19,12 „
„ d.	46,5 „	„ 46,93 „	19,27 „	„ 19,12 „
„ e.	46,85 „	„ 46,93 „	19,09 „	„ 19,12 „

Eigenschaften des Doppelsalzes.

Das Doppelsalz krystallisirt selbst aus unreinen Lösungen sehr rein, indem es nur Spuren oder kleine Mengen fremder Salze enthält, was um so mehr auffallen muss, da es stets ein wenig Mutterlauge einschliesst, weshalb man sich zur Analyse des zerriebenen und zwischen Filtrirpapier gepressten Salzes bedienen muss. Das Salz verwittert leicht an trockner Luft, welche Eigenschaft die Messung der Krystalle erschwert.

Die krystallographische Untersuchung von Prof. Ritter v. Zepharovich *bestätigt* im Wesentlichen die von Knop erhaltenen Resultate. Das Krystallsystem ist wie Knop angiebt klinorhombisch.

Verhältniss der Längen von Klinodiagonale, Orthodiagonale und Hauptaxe:

$$a : b : c = 0{,}673 : 1 : 1{,}2226$$

Winkel ac = 84° 38′ 18″.

Die hauptsächlichsten beobachteten Formen sind
bei den säulenförmigen xx: $_0P$. $-P$.
„ „ tafelförmigen xx: $_0P$. $-P$. $+P$. $+P_4$ $+P\infty$ $-P\infty$ ($\frac{1}{2}P\infty$) $\infty P\infty$ ($\infty P\infty$).

Die gemessenen Winkel stimmen mit denen von Knop gemessenen nahe überein. Die Dichte des krystallisirten Salzes habe ich an Quantitäten von 7—8 Grm. mittelst Petroleum bestimmt und zu 1,6088—1,6334 (14° C.) gefunden.

1 Theil des Salzes bedarf bei 12,5° C. 0,75 Theile Wassers zur Lösung, bei 15° C. löst sich 1 Theil Salz in 0,54 Theilen Wasser auf; die gesättigte Lösung hatte eine Dichte von 1,36571 (15° C).

Diese Auflösung hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten sehr grosse säulenförmige Krystalle, welche ausser dem

Doppelsalze etwas kohlensaures Natron enthalten, die zurückgebliebene Mutterlauge krystallisirt nicht, da sie in Folge der stattgefundenen theilweisen Zersetzung des Salzes viel kohlensaures Kali enthält.

Wird das Salz in der genügenden Menge warmen Wassers gelöst und man verdunstet, bis sich ein *schwaches* Salzhäutchen bildet, so verschwindet dieses wieder beim Erkalten, und es scheidet sich nach einigen Stunden eine zusammenhängende Krystallisation aus, welche aus säulenförmigen und den ursprünglichen Krystallen ähnlichen schiefrhombischen Prismen besteht, welche jedoch mehr Wasser und mehr kohlensaures Natron enthalten als dem Doppelsalze entspricht, wie sich aus Folgendem ergiebt.

2 Grm. verloren 0,958 Grm. Wasser, entsprechend 47,9 p.C. Wasser, das Salz enthielt 19,06 p.C. Kohlensäure.

Die Berechnung ergab, dass die Krystalle enthalten:

Kohlensaures Natron	25,625 p.C.
Kohlensaures Kali	26,475 „
Wasser	47,900 „
	100,000 p.C.

Um nun beurtheilen zu können, wie viel kohlensaures Natron im Ueberschuss vorhanden war, wurde aus der gefundenen Menge kohlensauren Kalis die entsprechende Menge des Doppelsalzes berechnet, woraus sich ergab, dass der Glührückstand 10,2 p.C. freies kohlensaures Natron enthielt.

Hiermit übereinstimmend enthielt die erhaltene Mutterlauge, welche eingedampft wurde, wie die Analyse des geglühten Rückstandes ergab, viel freies kohlensaures Kali, und zwar weil eine viel grössere Menge Salz herauskrystallisirt war 22 p.C. überschüssiges kohlensaures Kali.

Als die erwähnten Krystalle *nochmals* umkrystallisirt wurden, enthielt der neue Anschuss noch mehr freies kohlensaures Natron enthielt.

Diessmal betrug der Wassergehalt 50,17 p.C. und es ergab sich, dass der Glührückstand 32,5 p.C. freies kohlensaures Natron enthielt.

Krystalle, welche sich nach Absonderung der hier erwähnten *später* gebildet hatten, wurden ebenfalls analysirt; sie enthielten 48,7 p.C. Wasser und der Glührückstand

13,3 p.C. freies kohlensaures Natron. Auch die schliesslich erhaltene Mutterlauge wurde analysirt, ihr Glührückstand enthielt 7,5 p.C. freies kohlensaures Natron.

Wird die Auflösung des Salzes bis zur Bildung einer starken Salzhaut und Abscheidung von Salz gekocht, so wird sie hierdurch bedeutend zerlegt.

Ich habe die abgeschiedene Salzmasse theils in feinem Mousseline gesammelt, ausgepresst und hernach analysirt, theils auf einem Filter gesammelt und hernach ebenfalls analysirt.

Eine solche in Mousseline gesammelte *Salzhaut* enthielt noch 30 p.C. Wasser, der Rückstand beim Glühen enthielt 43 p.C. freies kohlensaures Natron. Eine im Filter gesammelte *Salzmasse* enthielt 36 p.C. Wasser, der Glührückstand enthielt 71 p.C. freies kohlensaures Natron.

Der Glührückstand der erhaltenen Mutterlauge enthielt 52 p.C. freies kohlensaures Kali.

Es ergiebt sich aus diesen Zahlen, in welch bedeutendem Grade das Doppelsalz beim Kochen der gesättigten Lösung zerlegt wird.

Auch hier habe ich die gefundene Menge des kohlensauren Kalis auf kohlensaures Natronkali berechnet, ohne behaupten zu wollen, dass die Salzmasse ein Gemenge des Doppelsalzes mit freiem kohlensauren Natron sei, da man ja bekanntlich ein anderes mehr kohlensaures Natron enthaltendes Doppelsalz seit längerer Zeit kennt, es geschah diess nur, um die stattgehabte Zersetzung deutlicher zu veranschaulichen.

Will man demnach das reine Doppelsalz darstellen, so muss die Bildung einer starken Salzhaut in der Wärme vermieden werden, weil sich sonst, falls nicht filtrirt wird, dieselbe dem Doppelsalze beimengt.

Dagegen kann man an der Bildung einer dünnen Salzhaut erkennen; ob eine Lösung krystallreich ist, das schwache Häutchen verschwindet beim Erkalten, weil das kohlensaure Natron bekanntlich bei 36° C. ein Maximum der Löslichkeit besitzt. Eine gesättigte Lösung des Doppelsalzes, welche viel überschüssiges kohlensaures Kali enthält, krystallisirt schwieriger als eine solche, wo diess nicht stattfindet. Eine

solche verträgt bei vollkommener Ruhe mitunter eine Erkältung ohne Etwas abzusetzen, allein ein Salzkörnchen bringt sie sogleich zum Krystallisiren und die Krystalle schiessen von diesem Punkte strahlenförmig an, wobei die Flüssigkeit warm wird.

Wie erwähnt, können die Krystalle aus Wasser nicht unverändert umkrystallisirt werden, man muss hierzu eine Auflösung von kohlensaurem Kali anwenden, nach deren Menge sich nachher der Flächenreichthum der erhaltenen Krystalle richtet. Das krystallisirte Salz bringt beim Auflösen in Wasser eine ansehnliche Erkältung hervor; das entwässerte schmilzt wie bekannt schon in schwacher Glühhitze.

Giesst man die geschmolzene Salzmasse auf eine kalte Metallplatte aus, so zeigen die Bruchflächen an der unteren Seite eine ausgezeichnete fasrige Textur, mitunter so schön wie beim Atlasspath. Die Textur der oberen, langsamer erkalteten Hälfte ist körnig. Das geschmolzene Salz leistet beim Zerreiben ungemein wenig Widerstand.

Es ist ziemlich hygroskopisch und muss im bedeckten Platintiegel gewogen werden.

1,103 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten bei der Analyse 0,3977 Grm. Kohlensäure, während die Theorie 0,3974 Grm. verlangt.

Die Dichte des geschmolzenen kohlensauren Natronkalis wurde mittelst Petroleum an Quantitäten von 7 Grm. bestimmt und zu 2,5289 — 2,5633 (14° C.) befunden. Wie beim krystallisirten Salze wurde auch das wasserfreie hierzu aufs Feinste zerrieben angewendet.

Da das kohlensaure Kali eine Dichte besitzt von 2,267, das kohlensaure Natron eine solche von 2,509, so hat hier eine merkliche Verdichtung stattgefunden.

6,5 Grm. des geschmolzenen Salzes in Stückform zogen binnen 19 Stunden in dem mässig feuchten Laboratorium 3,2 p.C. ihres Gewichtes Wasser an, dieselbe Quantität fein gepulverten Salzes zog binnen 9 Tagen daselbst 42 p.C. ihres Gewichtes Wasser an.

Anwendungen des Doppelsalzes.

Eine Mischung von kohlensaurem Kali und Natron in äquivalentem Verhältniss dient bekanntlich schon lange als Aufschliessungsmittel. Die Leichtigkeit der Darstellung dieses Doppelsalzes und der Umstand, dass es auch aus unreinen Lösungen sehr rein anschiesst, setzt uns in den Stand, aus den käuflichen Carbonaten, welche stets Spuren oder kleine Mengen fremder Salze enthalten, ein chemisch reines Präparat darzustellen, welches nachher nach sorgfältigem Abtropfen, Zerreiben und Abtrocknen mittelst reinem Filtrirpapier, entwässert zu den feinsten analytischen Untersuchungen gebraucht werden kann. Da auch Salzgemische, welche einige Procent kohlensauren Kalis oder kohlensauren Natrons mehr enthalten, keinen erheblichen Unterschied in der Schmelzbarkeit wahrnehmen lassen, so stelle ich das Präparat hierzu aus 1 Theil reiner krystallisirter Soda, ½ Theil reinen kohlensauren Kalis und der entsprechenden Menge Wassers dar.

Das aus unreinen Materialien dargestellte entwässerte Salz wende ich mit Kohlenpulver gemengt bei Reductionen mit Vortheil an, und es unterliegt keinem Zweifel, dass es in speciellen Fällen auch noch zu anderen Zwecken sich vortheilhaft gebrauchen liesse, worüber ich gegenwärtig Versuche anstelle.

Schliesslich muss ich bemerken, dass ich diese Arbeit bisher über die eingehendere Untersuchung jener beschriebenen Krystallisation, die mehr kohlensaures Natron enthalten als dem Doppelsalze entspricht, nicht ausgedehnt habe, da mich andere Arbeiten daran hinderten.

Prag, den 17. April 1865.

LXII.

Ueber die Zusammensetzung des Guignet'schen Grüns.

Von

Scheurer-Kestner.

(Bullet. d. l. societé chim. Janv. 1865. p. 23.)

Eine vollständige Analyse des Guignet'schen Grüns giebt es bis jetzt noch nicht, indem alle die sich damit beschäftigt haben, die stets vorhandene Borsäure nur indirect aus der Differenz bestimmten. Guignet hielt die Farbe für $Cr_2O_3, 2.H_2O$, also für ein Chromoxydhydrat mit weniger Wasser als das gewöhnliche, dafür aber etwas borsäurehaltig. Auch Salvétat findet diese Formel. Shipton giebt die Zusammensetzung zu $3Cr_3O_4B_2O_3, 4H_2O$ an, hat aber die Borsäure auch nur indirect bestimmt und lässt deshalb die Frage über die Zusammensetzung noch offen.

Ich habe bei der Analyse folgendes Verfahren eingeschlagen: Die Substanz wurde bis zum Hellrothglühen erhitzt, um das gewöhnliche Chromoxyd zu erhalten, und das Wasser entweder aus dem Verlust oder in einer Chlorcalciumröhre bestimmt, wie Shipton angegeben, der Rückstand mit Schwefelsäure und Flusssäure behandelt und der Verlust als Fluorbor mit Rücksichtnahme auf die vorhandene Schwefelsäure, berechnet, dann wurden mit Wasser die Alkalisulfate ausgezogen und mit Chlorbaryum gefällt, und das Chrom entweder als Oxyd oder als chromsaures Blei bestimmt. Zwei Versuche ergaben: nachdem die Substanz mit siedendem Wasser ausgewaschen und zwischen 105°—110° getrocknet worden:

Angewendetes Quantum	1,108	0,9995
Erhaltenes Wasser	0,153	0,139
Verlust durch Flusssäure	0,0585	0,046
Schwefelsauren Baryt	0,042	0,0405
Chromoxyd	—	0,789

oder in Procenten:

Chromoxyd	78,0	78,9
Wasser	13,8	13,9
Borsäure	6,7	6,0
Kali	1,2	1,1
	99,7	99,9

Also wird ein Theil der Borsäure und des borsauren Kalis von siedendem Wasser nicht ausgezogen.

Kocht man das Guignet'sche Grün mehrere Stunden lang mit Natronlösung, so löst sich die überschüssige Borsäure nach und nach ohne Farbenänderung, das borsaure Kali hingegen bleibt ungelöst:

Angewendete Substanz	1,605
Wasser	0,234
Verlust durch Flusssäure	0,001
Schwefelsaurer Baryt	0,050
Chromoxyd	1,330

Wasser	14,6
Borsäure	1,1
Kali	1,2
Chromoxyd	82,9
	99,8

Nach Guignet entzieht längeres Kochen mit Aetzkalilösung dem Grün die Borsäure vollständig, ausserdem hat er die Beobachtung gemacht, dass das gewöhnliche Grün Gummi coagulirt, das siedend mit Weinsäure oder weinsaurem Kali behandelte aber diese Eigenschaft nicht hat, obwohl auch hierin noch Borsäure vorhanden ist.

Um die Borsäure und ihre Salze völlig aus dem Guignet'schen Grün zu entfernen, behandelte ich es mit verdünnter Flusssäure, oder, da die letztere schwierig wieder zu entfernen ist, mit Schwefelsäure und schaffte die freigewordene Borsäure durch Natronlösung weg. Die Farbe bleibt unverändert. Diess reine Chromoxydhydrat wurde mit folgenden Resultaten analysirt:

1,5065 Substanz gaben 1,232 Wasser
1,1235 — — 4,066 chromsaures Blei

Es entspricht diess der Formel: $\begin{matrix}2Cr_4\\H_6\end{matrix}\Big)O_9$

welche erfordert

	Berechnet.	Gefunden.
Chromoxyd	84,94	85,0
Wasser	15,06	15,4
	100,00	100,4

Die Analysen von Shipton ergeben, auf Chromsäure berechnet die Formel: $\left.\begin{matrix}3Cr_4\\H_8\end{matrix}\right\}O_{13}$, die von Guignet: $\left.\begin{matrix}Cr_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_5$

Diese Differenzen können dadurch erklärt werden, dass der Wassergehalt wirklich schwankend ist; dagegen geht aus den Versuchen hervor, dass die Borsäure nur ein zufälliger Bestandtheil des Guignet'schen Grüns ist.

Nach dem Umstande zu urtheilen, dass das Hydrat die Borsäure so festhält, scheint sich erst borsaures Chromoxyd zu bilden, was durch Wasser zerlegt wird.

Direct darauf gerichtete Versuche haben diese Ansicht bestätigt. Ein Theil doppeltchromsaures Kali mit 3 Theilen Borsäure erhitzt, lieferte eine poröse wasserfreie grüne Masse, die in Wasser gebracht, sich unter Temperaturerhöhung damit verband.

15,788 Grm. des Gemisches verloren durch das Erhitzen 5,930 Grm. oder 37,6 p.C., die Theorie verlangt 36,6 p.C.

Die Reaction des doppeltchromsauren Kalis gegen Borsäure wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$8(B_2O_3, 3H_2O) + K_2Cr_2O_4, Cr_2O_3 = Cr_4O_3, 6B_2O_3 + K_2O, 2B_2O_3 + 24H_2O + 3O.$$

LXIII.

Ueber den Arsengehalt der käuflichen Salzsäure.

Von

A. Houzeau.

(Bullet. d. l. societé chim. Janv. 1865 p. 19.)

Bekanntlich hat der Arsengehalt der Schwefelsäure, seitdem diese aus Schwefelkies dargestellt wird, sehr zugenommen, und es müssen demnach auch alle damit dar-

gestellten Produkte gleicherweise arsenreicher geworden sein. Ganz besonders ist diess der Fall bei der Salzsäure. Bei der grossen Verschiedenheit in den Resultaten sowohl wie den Ansichten der verschiedenen Chemiker über die Menge und die Verbindung, in welcher das Arsen in der Salzsäure auftritt hielt ich den Gegenstand für interessant genug, um ihn von neuem zu bearbeiten. Ich habe demnach

1) Den Gehalt der Salzsäure an Arsen bestimmt,

2) Die Form untersucht, in welcher es darin auftritt und

3) Eine neue einfache und schnelle Methode der Reinigung der Salzsäure von Arsen gegeben.

1) Bestimmung des Gehaltes der Salzsäure an Arsen. Im Mittel enthält die käufliche Salzsäure im Kilogramm 0,1 Grm. Chlorarsen.

Nach früheren Untersuchungen waren gefunden worden:

	Grm. Chlorarsen.
Von Dupasquier (1841) im Kilogrm.	1,830
Von Filhol und Lacassin (1863) im Kilogrm.	2,194
» » » » » » »	4,194
» » » » » » »	9,304

Zieht man aber nur meine Resultate in Betracht, und bedenkt man dagegen, dass, nach Payen, in Frankreich jährlich 70 Millionen Kilogramme Salzsäure in den Handel gebracht werden, so macht diess, seitdem der sicilianische Schwefel durch Kiese ersetzt ist, 7000 Kilogramm Chlorarsen, die in den verschiedensten Formen mit den Menschen in Berührung kommen.

Wie wünschenswerth deshalb ein Verfahren zur Reinigung der Salzsäure von Arsen ist, braucht nicht erst gesagt zu werden, handelt es sich doch dabei auch noch um die Gewinnung der für Anilinfarben jetzt sehr gesuchten Arsensäure.

2) Art des Vorkommens des Arsens in der käuflichen Salzsäure. Im Marsh'schen Apparate erhielt ich nie Spuren von Arsen aus dem festen Rückstande der Säure, die im luftleeren Raume über Natron verdampft worden war.

Löste ich in einer bestimmten Menge reiner Salzsäure ein gewogenes Quantum arsenige Säure auf, so konnte ich nach dem Verdampfen in dem Rückstande ebenfalls Arsen nicht wiederfinden. Z. B.

Gewicht des Tiegels	16,583 Grm.
Angewandte arsenige Säure	0,05 „
Rauchende Salzsäure	7,00 C.C.
Gesammtgewicht nach dem Verdampfen	16,585 Grm.
Gewicht des Tiegels	16,583 „
Arseniger Rückstand	0,002

Dasselbe Resultat giebt verdünnte Salzsäure. Es scheint also die arsenige Säure sich in Chlorarsen bei Berührung mit Salzsäure umzuwandeln, wofür auch die grosse Löslichkeit jener in Salzsäure spricht.

Schliesslich handelt es sich noch um ein Mittel, die Salzsäure vom Chlorarsen zu befreien. Es geschieht diess, indem mittelst Chlor oder chlorsaurem Kali das Chlorarsen in Arsensäure verwandelt wird:

$$2AsCl_3 + 4Cl + 10HO = 2AsO_5 + 10HCl.$$

3) Reinigung der arsenhaltigen Salzsäure. Eine verdünnte Säure erhält man, indem man die rohe Säure einfach sieden lässt bis ein Drittel verdampft ist, wobei alles Arsen mit fortgeht. Um rauchende Säure darzustellen, füllt man in einen Kolben von 6 Liter Inhalt 3 Liter rohe Salzsäure, fügt 0,3 Grm. chlorsaures Kali zu und verschliesst dann die Mündung des Kolbens mit einem doppelt durchbohrten Korke, durch die eine Oeffnung geht ein Sicherheitsrohr, durch die andre eine 0,5 Meter lange Röhre von der Weite der Verbrennungsröhren, welche an ihrem unteren Ende etwas ausgezogen ist, und eine grössere Menge, gegen 100 Grm., Kupferstückchen enthält, auf welche etwas Asbest oder Glaspulver gelegt wird. Das Ganze hängt am Halse des Kolbens um möglichst stark erhitzt zu werden und aus dem sich entwickelnden Gas das Chlor vollständig zu absorbiren. Um das gereinigte Gas fortzuleiten ist oben ein in die Absorptionsgefässe gehendes Rohr angebracht. Da aber hierbei stets ein Ueberschuss an Chlor vorhanden sein muss, so führt man während der Operation von Zeit zu Zeit durch ein Sicherheitsrohr etwas Salzsäure mit chlorsaurem Kali ein.

LXIV.

Ueber die flüchtigsten Bestandtheile des amerikanischen Steinöls.

Von

E. Ronalds.

(Journ. of the chemic. soc. Ser. 2. vol. III. p. 54.)

Bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt sich aus rohem amerikanischen Steinöl ein entzündliches und, mit Luft gemischt, explosives Gas, welches sich in noch grösserer Menge in den flüchtigeren flüssigen Destillationsproducten findet, und davon abdestillirt, selbst in der stärksten Kälte nicht condensirt werden kann.

Die flüssigen Bestandtheile des Steinöls bestehen nach Pelouze, Cahours und Schorlemmer im wesentlichen aus einem Gemisch von Homologen des Sumpfgases und haben die allgemeine Formel $C_nH_{2n+1}.H$. Es war nun der Zweck der vorliegenden Arbeit, zu erforschen, ob jene nicht condensirbaren flüchtigen Bestandtheile des Petroleums in dieselbe oder eine andre Reihe gehörten.

Ich sammelte zu dem Behufe das Gas, welches in den Originalgefässen über dem rohen Steinöl sich anhäufte, bei einer Temperatur von -1^0 über Wasser auf. In Berührung mit einer Flamme entzündete es sich sogleich und brannte mit schwach bläulichem Lichte ohne Explosion ab. Aus canadischem viel dichterem Steinöl entwickelte sich bei dieser Temperatur kein brennbares Gas.

Das Gas wurde weder von Schwefelsäure noch von Bromwasser angegriffen; irgend beträchtliche Mengen von Kohlenwasserstoffen der ölbildenden, wie der Benzolreihe waren also nicht vorhanden.

Ueber Quecksilber mit Kali und pyrogallussaurem Kali behandelt, ergab sich darin ein Gehalt von 1,27 p.C. Kohlensäure und 6,58 p.C. Sauerstoff. Die eudiometrische Bestimmung des von Kohlensäure und Sauerstoff freien Gases ergab:

	Beobachtetes Volumen.	Druck M.	Temperatur.	Volumen auf 0° und 1 M. Druck reducirt.
Gas	133,1	0,3099	9_0	39,934
Gas mit Luft	392,8	0,5666	9	215,47
Gas mit Luft und Sauerstoff	465,6	0,6391	8,2	288,92
Nach der Explosion	421,3	0,5940	10	245,09
Nach Absorption d. Kohlens.	383,4	0,5515	8	205,23
Nach Zusatz v. Wasserstoff	474,3	0,6395	3,8	299,15
Nach der Explosion	346,5	0,5062	4	172,56

Nach Abzug des Stickstoffs, 23,4 Volumina oder 54 p.C. des ursprünglichen Gases, bleibt für das Verhältniss des Kohlenstoffs zur Condensation und zur Kohlensäure:

16,534 : 43,83 : 39,86
oder 100 : 256 : 241

Von Sauerstoff wurden 67,16 Volumina oder die 4,06fache Menge des Kohlenwasserstoffs verbraucht. Da nun aus der ölbildenden und der Benzolreihe, Glieder nicht vorhanden sind, so ist wohl anzunehmen, dass der Kohlenwasserstoff eine den flüssigen Bestandtheilen des Steinöls ähnliche Zusammensetzung habe, wo er dann ein Gemisch von Aethyl- und Propylhydrür sein muss, von denen das erstere für das Verhältniss des Kohlenwasserstoffs zur Condensation und zur Kohlensäure 1 : 2,5 : 2, Propylhydrür aber 1 : 3 : 3 verlangt.

Aus der Analyse lässt sich berechnen, dass beide Körper in fast gleichem Verhältnisse neben einander vorkommen, indem auf 7,94 Aethylhydrür, C_2H_6, 8,01 Propylhydrür, C_3H_8, kommen. Dass diess richtig ist, beweist die verbrauchte Menge Sauerstoff, welche grösser ist, als das Mittel aus der zur Verbrennung eines jeden der beiden Kohlenwasserstoffe für sich nöthigen Menge Sauerstoff.

Aethylhydrür verlangt das 3,5fache, Propylhydrür das 5fache seines Volumens Sauerstoff.

Das über dem Steinöl befindliche Gas besteht daher aus:

Kohlensäure	1,27
Sauerstoff	6,58
Stickstoff	54.
*Kohlen*wasserstoff $\left\{\begin{matrix}C_2H_6\\C_6H_8\end{matrix}\right\}$	38,15

Das Gemisch ist nicht explosiv, sondern wird es erst auf Zusatz einer grösseren Menge Luft.

Die zuerst übergegangenen flüssigen Destillationsproducte des Steinöls, deren spec. Gew. =0,666 war, wurden von Salpetersäure, Schwefelsäure oder Brom nicht merklich angegriffen. Bei 25° entwickeln sich daraus Gasblasen in grosser Menge, dann hört das Sieden plötzlich auf, trotzdem fortwährend bis zu 65°—70° bedeutende Mengen Gas und condensirbarer Flüssigkeit übergehen, so dass noch unter 100° alles verdampft ist.

In ihrem Verhalten ähnelt diese Flüssigkeit sehr dem von einem New-Yorker Arzte unter dem Namen „Kerosolen" oder „Kerosoform" eingeführten Anästheticum, welches bei einem spec. Gew. von 0,6336 bei 28° zu sieden begann, und schon bei 70° völlig verflüchtigt war, so dass es fast nur aus einem Gemisch von Amyl- und Hexylhydrür bestehen konnte.

Durch gelindes Erwärmen wurde aus einer grösseren Menge des obigen Destillationsproducts zuerst das nichtcondensirbare Gas entfernt und durch ein metallenes, von Eis und Salz umgebenes Kühlrohr geleitet, aus dem vorher durch Kohlensäure alle Luft vertrieben worden. Die beiden ersten Partien zeigten nach Abzug des Sauerstoffs und der Kohlensäure in ihrer Zusammensetzung wenig Unterschied von dem oben analysirten, über dem rohen Oel befindlichen Gase.

Gas.	Condensation.	Kohlensäure.
8,289 :	22,947 :	19,045
100 :	277 :	242

Verbrauchter Sauerstoff 32,338.

7,275	20,70	17,586
100	280	240

Verbrauchter Sauerstoff 31,07.

Das etwas später übergehende Gas näherte sich in seiner Zusammensetzung mehr dem Propylhydrür. Es wurde, bevor es in das Eudiometer gebracht wurde, nur mit Kali behandelt. Der Sauerstoff wurde in einem besonderen Quantum zu 2,44 p.C. bestimmt.

	Beobachtetes Volumen.	Druck.	Temperatur.	Volumen auf 0° und 1 M. Druck reducirt.
Gas	39,723	0,2817	15,1	10,604
Nach Zusatz von Sauerstoff	160	0,3939	16	59,548
Nach Zusatz von Luft	260,128	0,4917	14,5	121,46
Nach der Explosion	236,386	0,4680	16,5	104,33
Nach der Absorption	204,386	0,451	15	87,276
Nach Zusatz v. Wasserstoff	357,161	0,602	14	204,53
Nach der Explosion	231,225	0,4643	13,6	102,29

Nach Abzug des Stickstoffs und der 2,44 p.C. Sauerstoff verhält sich hier der Kohlenwasserstoff zur Condensation und Kohlensäure wie

5,984 : 17,13 : 16,954

100 : 286 : 283

Propylhydrür, C_3H_8 = 2 Volumina, verlangt das Verhältniss 1 : 3 : 3 und würde sein 5 faches Volumen Sauerstoff brauchen, obiges Gas braucht das 4,67 fache.

Das noch später übergehende Gas war frei von Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff und hatte die Zusammensetzung eines Gemisches von Propyl- und Butylhydrür.

	Beobachtetes Volumen.	Druck.	Temperatur.	Volumen auf 0° und 1 M. Druck reducirt.
Gas	43,034	0,2821	19,5	11,335
Nach Zusatz v. Sauerstoff	151,465	0,3857	19,9	54,454
Nach Zusatz v. Luft	417	0,6439	20,6	249,70
Nach der Explosion	372,644	0,6038	16,7	212,05
Nach Absorption	321	0,566	15,2	172,11
Nach Zusatz v. Wasserstoff	405	0,649	17	247,45
Nach der Explosion	353,032	0,5846	15,2	195,52

Der Kohlenwasserstoff verhält sich hier wie

11,335 : 37,65 : 39,94

100 : 332 : 352

und erfordert sein 5,88 faches Volumen Sauerstoff, während Butylhydrür sein 6,5 faches Volumen braucht.

Der Dampf über dem käuflichen leichten Petroleumspiritus bestand nach längerer Aufbewahrung in einem nicht

ganz dicht schliessenden Gefäss aus einem Gemisch von Sauerstoff, Stickstoff und reinem Butylhydrür. Der Sauerstoffgehalt betrug, 15,37 p.C.

	Beobachtetes Volumen.	Druck.	Temperatur.	Volumen auf 0° und 1 M. Druck reducirt.
Gas	73,2	0,2399	7	17,25
Nach Zusatz von Luft	273,3	0,4360	5,2	117,11
Nach Zusatz von Sauerstoff	334	0,4976	5,7	162,82
Nach der Explosion	288,5	0,4523	6,4	127,5
Nach der Absorption	228,5	0,3995	10,2	87,998
Nach Zusatz von Wasserstoff	330	0,5022	13	158,2
Nach der Explosion	317	0,4799	12,2	145,86

Nach Abzug des Stickstoffs und Sauerstoffs verhält sich hier der Kohlenwasserstoff zur Condensation und zur Kohlensäure wie

9,64 : 35,32 : 39,532
100 : 366 : 409

wogegen Butylhydrür 1 : 3,5 : 4 verlangt.

Das Gas war demnach zusammengesetzt aus:

Stickstoff	28,74
Sauerstoff	15,37
Butylhydrür	55,89

Die Flüssigkeit, welche während des Sammelns des Gases sowohl, wie bei dem nachherigen Erwärmen bis auf 30° überging, wurde nochmals destillirt. Sie begann bei 0° zu sieden, bis zu 4° ging ein beträchtlicher Theil, der getrennt aufgefangen wurde, über, ebenso wurde der zwischen 6 und 8° übergehende Theil von dem übrigen, fast gänzlich noch unter 15° Destillirenden abgesondert.

Das zwischen 4 und 6° Uebergegangene ist fast reines *Butylhydrür*, was bis jetzt noch nicht beschrieben ist. Es ist eine vollkommen klare, farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von süsslichem Geruch, aber ihrer Flüchtigkeit wegen geschmacklos. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, deren ersterer sein 11—12faches Volumen Dampf davon verschluckt. Brennt mit gelber wenig leuchtender Flamme. Mit dem doppelten Volumen Chlor gemischt, bildet sich Butylchlorid und 2 Volumina Salzsäure.

Spec. Gew. bei $0^0 = 0{,}600$, es ist also die leichteste bis jetzt bekannte Flüssigkeit.

Die Dampfdichtebestimmung wurde nach Dumas' Methode vorgenommen:

Lufttemperatur	13,8°.	Temp. b. Zuschmelzen	40°.
Barometer	761,5 Mm.	Inhalt des Kolbens	185,6 C.C.
Leerer Kolben	30,577 Grm.	Luft	7,8 „
Kolben u. Subst.	30,788 „	Temp. des Alkohols	14°.

Die Dampfdichte ist also = 2,11, wogegen Butylhydrür C_4H_{10} nach der Berechnung 2,006 erfordert.

Die Flüssigkeit wurde im dampfförmigen Zustande eudiometrisch analysirt, was folgende Zahlen gab:

	Beobacht. Volumen.	Druck.	Temperatur.	Volumen auf 0° und 1 M. Druck reducirt.
Gas	35,04	0,1944	5	6,691
Nach Zusatz von Sauerstoff	326	0,4810	4,8	154,11
Nach der Explosion	294,8	0,4507	4	130,95
Nach Absorpt. d. Kohlensäure	256,9	0,4215	9	104,33

Daraus ergiebt sich:

	Gas.		Condensation.		Kohlensäure.
	6,691	:	23,16	:	26,12
	100	:	346	:	390
Butylhydrür:	100	:	350	:	400

Der zwischen 6 und 8° übergehende Theil der Flüssigkeit ist ein Gemisch des vorigen mit Amylhydrür. Spec. Gew. bei $0^0 = 0{,}6004$, Dampfdichte = 2,178. Die Analyse des Dampfes ergab:

	Beobacht. Volumen.	Druck.	Temperatur.	Volumen auf 0° und 1 M. Druck reducirt.
Gas	15,3	0,4392	19,3	9,39
Gas mit Sauerstoff	264,5	0,6912	19,3	185,22
Nach der Explosion	223	0,6509	17,9	149,12
Nach der Absorption	166,8	0,6154	19,5	106,78

folglich:

Gas.		Condensation.		Kohlensäure.
9,39	:	36,10	:	42,34
100	:	384	:	450

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das rohe Steinöl wie es zu uns kommt, alle Homologen des Sumpfgases, mit Ausnahme dieses letzteren selbst enthält, und es ist sehr wahrscheinlich, dass das mit dem Oel aus den Quellen entweichende Gas Sumpfgas, vielleicht sogar freies Wasserstoffgas enthält.

LXV.

Identität von Methyl und Aethylwasserstoff.

Die Ergebnisse aus seinen früheren Untersuchungen (s. dies. Journ. **92**, 198), dass bei den höheren Gliedern der Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n+2}$ kein chemischer Unterschied sei zwischen den sogenannten Alkoholradicalen und Hydrüren, veranlassten C. Schorlemmer zu wiederholten Versuchen über Methyl und Aethylwasserstoff (Journ. Chem. Soc. [2.] II, 262), von denen man bis jetzt auf Grund der früheren Versuche Frankland's und Kolbe's die Verschiedenheit in chemischer Beziehung bestimmt angenommen hat.

Schon die jüngsten Untersuchungen des Verf. über die Einwirkung des Chlors auf Methyl (s. dies. Journ. **93**, 253) hatten die Vermuthung erweckt, dass die in der Reihe niederen Kohlenwasserstoffe sich eben so verhalten möchten, wie die höheren; aber es waren zunächst immer noch die bis jetzt gültigen Beobachtungen Frankland's und Kolbe's über die Wirkung des Chlors auf Aethylwasserstoff jener Ansicht nicht günstig. Denn diese beiden Forscher stellten fest, dass das aus Cyanäthyl mittelst Kalium entwickelte Aethylwasserstoff mit einem gleichen Volum Chlorgas im Tageslicht in 1 Vol. Chlorwasserstoff und 1 Vol. Gas von der Zusammensetzung C_4H_5Cl sich zersetzt, welches letztere bei -18^0 noch nicht verdichtet wird und darum nicht als Chloräthyl trotz der identischen Zusammensetzung zu betrachten sei.

Ferner zeigte Frankland später, dass bei der Ein-

wirkung von 2 Vol. Chlor auf 1 Vol. Aethylwasserstoff ein flüssiges Substitutionsproduct entstehe, während bei der Einwirkung von sowohl 1 wie 2 Vol. Chlor auf 1 Vol. Methyl nur gasige Producte entstünden.

So wie nun die oben citirten Beobachtungen des Verf. über die Einwirkung des Chlors auf Methyl mit denen Frankland's nicht übereinstimmen, so ist das Gleiche der Fall in Bezug auf die neuen Beobachtungen mit dem Aethylwasserstoff, die wir nachstehend anführen.

Es wurde aus dem nach Frankland's und Duppa's Angaben (s. dies. Journ. **92**, 199) so leicht darzustellenden Quecksilberäthyl durch concentrirte Schwefelsäure völlig reines Aethylwasserstoff dargestellt und dieses auf dieselbe Art wie früher das Methyl (a. a. O.) mit Chlor behandelt. Die Farbe des Chlors verschwand sofort, ölige Tropfen verdichteten sich an der Gefässwand und wurden bei gelinder Wärme wieder gasig. Das von Chlorwasserstoff befreite Product, durch ein mit Frostmischung umgebenes Gefäss geleitet, verdichtete sich zu einer farblosen Flüssigkeit, die hauptsächlich aus Chloräthyl von 11° C. Siedepunkt bestand und ein wenig gechlortes Chloräthyl $C_4H_4Cl_2$ von 64° C. Siedepunkt enthielt.

Diese Versuche gaben also ganz dasselbe Resultat wie die früheren mit Methyl. Aber da sie mit feuchten Gasen angestellt waren, Frankland und Kolbe dagegen mit trocknen experimentirt hatten, so stellte der Verf. auch solche mit trocknem Methyl und Aethylwasserstoff an, ohne dass indessen das Ergebniss ein anderes gewesen wäre.

Es ergiebt sich also hieraus, dass auch in den niedrigsten Gliedern der Kohlenwasserstoffreihe $C_{2n}H_{2n+2}$ keine chemische Verschiedenheit zwischen den Radicalen und den Hydriden besteht. Betrachtet man ihre physikalischen Eigenschaften, so zeigen sie auch darin grosse Aehnlichkeit, nur scheint Methyl etwas weniger löslich in Wasser zu sein, als Aethylwasserstoff. Indessen kann diese Verschiedenheit der Löslichkeit möglicher Weise daher rühren, dass das von Bunsen zu seinen Absorptionsversuchen angewandte Methyl etwas unrein war, da er es aus Jodmethyl und Zink dargestellt hatte.

So lange daher keine besseren Unterscheidungsmerkmale als die obigen aufgefunden werden, hält der Verf. die Kohlenwasserstoffe C_4H_6, aus welcher Quelle sie auch stammen mögen, für identisch.

LXVI.
Einwirkung des Chlorjods auf einige organische Verbindungen.

Durch Einleiten von Chlor in überschüssiges feuchtes Jod, Schütteln des Products mit einer grossen Menge Wasser und Absetzenlassen des Jods erhielt J. Stenhouse die klare braune Lösung von Chlorjod, welche er auf mehrere organische Körper einwirken liess (Journ. Chem. Soc. [2.] **2**, 327).

Trijodorcin. Bei Zusatz von Chlorjod zu einer überschüssigen wässrigen verdünnten Orcinlösung entsteht ein gelbbrauner klebender Niederschlag, der nach einiger Zeit hart wird. Mit Wasser gewaschen, getrocknet und in viel Schwefelkohlenstoff behandelt hinterlässt er eine braune harzähnliche Substanz ungelöst. Die Lösung, von welcher der grössere Theil Schwefelkohlenstoff abdestillirt wird, setzt Krystalle ab, die man mit kaltem Schwefelkohlenstoff abwäscht, presst und aus Weingeist umkrystallisirt. So erhält man breite durchsichtige bräunliche Tafeln, die sich sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, noch leichter in Aether, nur mässig in Weingeist und gar nicht in Wasser lösen. Bei 100° werden sie braun, in Aetzalkalien lösen sie sich unter Zersetzung, durch starke Salpetersäure werden sie schon in der Kälte, durch englische Schwefelsäure erst in der Wärme zersetzt.

Im Vacuo getrocknet besitzen sie die Zusammensetzung des Trijodorcins, $C_{14}H_5J_3O_4$, sind also dem Tribromorcin und dem neuerlich von de Luynes dargestellten Trichlororcin (s. dies. Journ. **92**, 251) correspondirend.

Chlorjod und Anilin. Wenn sehr reines salpetersaures Anilin, in viel kaltem Wasser gelöst, mit nur wenig einer

mässig starken Chlorjodlösung versetzt wird, so fällt ein bläulich grüner, schnell sich schwärzender Niederschlag zu Boden und die Flüssigkeit färbt sich roth. [Der Niederschlag, welcher aus einem Gemenge weniger Krystalle mit einer amorphen Substanz besteht, löst sich theilweis in kaltem Alkohol mit grüner Farbe, die beim Erwärmen purpurn wird, ebenso in concentrirter Schwefelsäure.] Die vom ersten Niederschlag abfiltrirte rothe Flüssigkeit, wiederum mit unzureichender Menge Chlorjod vermischt, liefert von Neuem einen jedoch weniger dunkel gefärbten Niederschlag und wenn man so noch 3—4 Mal fractionirt fällt, so erhält man deutlich krystallinische, schmutzig grüne Niederschläge, die aus Nadeln und Schuppen bestehen. Späterhin scheiden sich bei weiter fortgesetzter Fällung durch Chlorjod Niederschläge aus, die schon Veränderungsproducte enthalten und deshalb für sich zu behandeln sind.

Die schmutzig-grünen Niederschläge, in mässiger Wärme getrocknet, zerfielen mit Schwefelkohlenstoff wiederholt ausgekocht, in die unlöslichen Schuppen, und eine Lösung, aus welcher nach Entfernung des grösseren Theils Schwefelkohlenstoff ein dunkelgefärbter Krystallbrei sich ausschied. Dieser wurde mit kaltem Kohlensulfid gewaschen, in kochendem gelöst, hinterliess dabei ein wenig schwarze Materie, und das Filtrat gab beim Verdampfen eine Anzahl hellgefärbter Krystalle, die durch Kochen mit wenig Weingeist von einer gelbbraunen Verunreinigung befreit und nach 2—3maligem Umkrystallisiren aus viel kochendem Weingeist ganz farblos erhalten wurden. Es waren lange glänzende Nadeln, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, spärlich in Aether, unbedeutend in verdünnter Salzsäure und daraus durch Ammoniak fällbar, am passendsten für die Umkrystallisirung in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure wirkt kalt nicht auf sie, löst sie aber in gelinder Wärme und Wasser fällt sie daraus unzersetzt, in stärkerer Hitze zersetzt sie die Schwefelsäure unter Purpurfärbung. Starke Salpetersäure zerlegt sie schon kalt, Ammoniak und fixe Alkalien sind selbst bei 100° wirkungslos.

Die Zusammensetzung, welche keine Formel gestattet,

verräth, dass man hier kein einfaches Anilinsubstitutionsproduct vor sich hat, und überdiess scheint trotz der äusserlichen Homogenität noch fremde Beimischung vorhanden zu sein, da die Substanz ½ p.C. Chlor enthielt. Die Analysen ergaben:

C			15,74	15,57		
H			1,04	1,10		
J	66,44	66,11	—	—		
N	—	—	—	—	3,33	3,1

Oxalsaures Anilin lieferte bei derselben Behandlung dieselben Producte wie das salpetersaure, aber schwieriger zu reinigen.

Die oben erwähnten in Kohlensulfid unlöslichen Schuppen von purpurfarbigem Anhauch zersetzten sich in kochendem Weingeist fast völlig, und das wenige was auskrystallisirt war blasser in Farbe, fast grau, schmolz beim Erhitzen, explodirte und gab Joddämpfe.

Chlorjod und Salicin in starker wässriger Lösung erstarren zu einem Brei weisser Nadeln, die Jod enthalten.

Chlorjod und Phloridzin liefern amorphe Producte.

Pikrinsäure in concentrirter Chlorjodlösung einige Stunden digerirt, giebt eine dunkelbraune Lösung, die bei der Destillation Joddämpfe und ein gelbbraunes Destillat von dem Geruch des Chlorpikrins liefert. Wenn die Flüssigkeit in der Retorte hinlänglich concentrirt ist, dann schwimmen in ihr gelbe Schuppen herum, welche mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisirt alle Eigenschaften des Chloranils besitzen. Demnach scheint bei dieser Einwirkung des Chlorjods alles Chlor gebunden und alles Jod in Freiheit gesetzt zu werden.

Benzoësäure in wässriger Lösung verwandelte sich nach einiger Zeit mit Chlorjod in ein Gemisch von Jod und weissen Krystallen, welche gechlorte Benzoësäure waren.

Das Chlorjod wirkt also auf organische Verbindungen sehr verschieden ein, bisweilen führt es Jod, bisweilen Chlor in dieselben ein.

LXVII.
Einwirkung des Baryts auf Korksäure und Azelainsäure.

Die Angaben von Riche (Compt. rend. **49**, 304), dass Korksäure und Fettsäure mit Aetzbaryt sich in Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{2n}H_{2n+2}$ zerlegen, hat R. S. Dale von Neuem experimentell geprüft, weil einige physikalische Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe mit denen der ihnen isomeren aus dem Kohlentheer und amerikanischen Erdöl nicht übereinstimmten. Da überdiess später durch Arppe's Mittheilungen bekannt wurde, dass die gewöhnlichen Darstellungsmethoden keine reine Korksäure lieferten, so hat der Verf. zunächst genau nach des finnischen Chemikers Angaben reine Säuren aus dem Ricinusöl dargestellt (Journ. Chem. Soc. [2.] **2**, 258).

Das feste Product vom Erhitzen des Ricinusöl mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. wurde mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 100° C. getrocknet, dann mit kaltem Aether die Azelainsäure ausgezogen, welche aus Wasser umkrystallisirt wurde, und der Rückstand ebenfalls aus Wasser krystallisirt. Die Ausbeute aus 5 Pfd. Ricinusöl betrug 90 Grm. Korksäure und 75 Grm. Azelainsäure.

Die Korksäure bildete lange weisse Nadeln von 140° C. Schmelzpunkt und 138,5° C. Erstarrungspunkt und die Analysen derselben so wie ihres Silbersalzes stimmten genau mit der dieser Säure zukommenden Formel $C_{16}H_{17}O_8$ überein.

Die Azelainsäure krystallisirte in breiten, dünnen, perlglänzenden Blättern, schmolz bei 106° C. und erstarrte bei 104° und hatte ebenfalls die theoretische Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_8$.

Wenn Korksäure mit überschüssigem Aetzbaryt erhitzt wird, so tritt die Zerlegung nach Riche bei 80° C. ein; der Verf. dagegen fand, dass erst bei dunkler Rothgluth die Reaction sich vollzog. Die aufgeschwollene Masse gab dicke weisse Dämpfe, die sich zu einem aromatischen Oel verdichteten, schwimmend auf dem mit übergegangenen Wasser (der Verf. hatte Säure und Baryt mit Wasser zu

einem Brei angerührt). Das Oel bestand aus einem Gemenge mehrerer Körper, wurde von Schwefel-Salpetersäure stark angegriffen und gab dann einen unverändert gebliebenen Antheil, der mit Wasser gewaschen, über Kalihydrat getrocknet und mit Natrium destillirt wurde. Hierbei ging zwischen 69,5 und 70° eine farblose Fraction über, die nochmals über Natrium rectificirt, bei 69,5° unter 757,7 Mm. Druck constant destillirte, bei17,5° ein spec. Gew. = 0,6617, schwachen Geruch wie das aus Kohlenöl und Petroleum erhaltene Hexylhydrür und auch die Zusammensetzung des letzteren $C_{12}H_{14}$ besass.

Die Einwirkung des Aetzbaryts auf Azelainsäure ging unter denselben Erscheinungen vor sich und das Oel wurde auf dieselbe Art wie das vorige gereinigt. Das über Natrium Destillirte ging bei 97—100° über und das nochmals Rectificirte zwischen 98 und 99°. Sein spec. Gew. war 0,6851 bei 17,5° C. und seine Zusammensetzung die des Heptylhydrürs $C_{14}H_{16}$.

Daraus ergiebt sich, das der von Riche aus der Korksäure erhaltene Kohlenwasserstoff nicht reines Hexylhydrür war, sondern verunreinigt mit so viel Heptylhydrür, dass sich der Siedepunkt auf 76° erhöhte, ohne die Zusammensetzung wesentlich zu beeinflussen. Die Entstehung von Nitroproducten aber beweist, dass die Zusammensetzung des Destillats nicht so einfach war, als Riche sie sich vorstellte.

Die Siedepunkte der vom Verf. auf obige Art gewonnenen Kohlenwasserstoffe stimmten genau mit denen der entsprechenden aus dem Steinkohlenöl von Schorlemmer erhaltenen überein. Die spec. Gew. aber derselben weichen von den letzteren ab, dagegen stimmt das spec. Gew. des Hexylhydrürs aus Korksäure sehr nahe mit dem des β-Hydrürs von Wanklyn nnd Erlenmeyer aus dem Mannit überein. Die ganze Ausbeute an Hydrür betrug nicht mehr als 3 p.C. der angewandten Säure.

LXVIII.
Zur Geschichte der Unterniob- und Diansäure.

Von

Fr. v. Kobell.

H. Rose stellte bekanntlich die Säure, welche er zu seinen ersten Versuchen über die Verbindungen des Niob angewendet hat, aus Krystallen von Bodenmais dar, von welchen diejenigen, die er selbst analysirte, ein spec. Gew. von 6,39 besassen und schwarzes Pulver gaben. Es sind dieses die zum Theil ziemlich grossen tafelförmigen, oft zu Zwillingen verwachsenen Krystalle, welche alle Mineraliensammler kennen. Ich hatte zur Darstellung der Unterniobsäure, welche bei meinen Arbeiten diente, einen Krystall ganz von derselben Art benutzt, dessen spec. Gew. 6,35 und das Pulver ebenfalls schwarz war. Ich konnte also überzeugt sein, es mit der wahren normalen Unterniobsäure Rose's zu thun zu haben, mit derselben, welche ihn zur Trennung dieser Säure von der Tantalsäure, wofür man sie bis dahin gehalten, veranlasst hatte, und die ihm zu späteren Vergleichungen gedient. Ich habe dann gezeigt, dass diese Säure nach den von mir beschriebenen Versuchen sich ganz anders verhalte, als andere von Rose ebenfalls für Unterniobsäure erklärte Säuren, z. B. die des Samarskit, Euxenit, Aeschynit etc. Der Unterschied erscheint besonders auffallend bei Behandlung des Hydrats dieser Säuren mit concentrirter Salzsäure und Zinn, wo beide im Kochen eine blaue trübe Flüssigkeit geben, auf Zusatz von Wasser aber die Unterniobsäure sich *ungelöst* ausscheidet und die Flüssigkeit *farblos* filtrirt, während die Säure des Samarskit sich mit Wasser zu einer schön blauen Flüssigkeit *vollkommen auflöst* und *mit blauer Farbe* filtrirt. Die unter solchen Umständen blau lösliche Säure habe ich als verschieden von der Unterniobsäure erklärt und *Diansäure* genannt und habe mit Beziehung auf Rose's Angaben dargethan, dass diese Diansäure weder ein Oxyd des Tantals

noch des Niobs sein könne. (S. Gelehrte Anzeigen der bayer. Acad. d. Wissensch., Sitzung vom 10. März 1860 und dies. Journ. **79**, 291.)

Andere Chemiker, welche meine Versuche wiederholten, berichteten sehr ungleiche Resultate.

Hermann fand das Verhalten der genannten Säure ganz so wie ich es angegeben, H. Rose dagegen wollte keinen Unterschied anerkennen, obwohl er anführt, er habe das Verhalten der Unterniobsäure zuweilen befunden wie ich, ein andermal aber habe sich gegen die Säure des Samarskit, die ich als Diansäure bestimmt hatte, kein Unterschied gezeigt, und Damour und Deville konnten einen solchen auch nicht finden zwischen der blau löslichen Säure des Columbit aus Grönland und von Limoges und der des Bodenmaiser Niobit.

Da nun meine genau beschriebenen Versuche durchaus keine Kunstfertigkeit zur Ausführung verlangen, und da die angegebene Verschiedenheit des Verhaltens der Unterniob- und Diansäure keineswegs nur gering, sondern im Gegentheil wie Auflösung und Nichtauflösung, wie Blau und Weiss, so musste wohl ein solcher Widerspruch geübter Chemiker auffallen und konnte nur darin seinen Grund haben, dass entweder die Versuche nicht angestellt wurden, wie ich sie angestellt hatte, oder dass das gebrauchte Material nicht dasselbe war.

Letzteres stellt sich nun mit grösster Wahrscheinlichkeit heraus, denn ich habe kürzlich Krystalle von Bodenmais untersucht, welche in der That die Diansäure enthalten und zu den Dianiten gehören. Diese Krystalle haben nicht die schwärzliche Farbe der erwähnten Niobite, sondern geben ein röthlichbraunes Pulver und sind von geringerem spec Gew. 5,74. H. Rose hat mehrere dieser Art analysirt und analysiren lassen, er fand aber keinen Unterschied ihrer Säuren von denen der Krystalle mit einem spec. Gew. von 6,39 und von schwarzem Pulver und bezeichnet sie sämmtlich als Unterniobsäure. Ich kann kaum bezweifeln, dass unter den von ihm untersuchten Bodenmaiser Niobiten oder Columbiten auch Dianite waren, denn indem er das Verhalten ihrer Säuren zur Salzsäure und zum Zinn erwähnt,

sagt er: „die Erzeugung dieser blauen Lösung ist indessen von Umständen abhängig, die man nicht immer hervorzubringen im Stande ist.“ Er sagt ferner bei Vergleichung der Säure des Columbit oder Niobit von Bodenmais mit der des Samarskit: „Nicht immer konnte bei beiden die blaue Lösung erhalten werden, sondern oft nur eine blaue Färbung der *Unterniobsäure* und eine filtrirte *farblose* Lösung, bisweilen auch eine schmutziggrüne Lösung.“ Er giebt also hier das Verhalten der Unterniobsäure wesentlich ganz so an wie ich, glaubt aber, der Umstand, dass ein anderes Mal eine blaue Lösung entstanden, hänge mit der Concentration der Salzsäure, mit der Art des Zinns und dem Grade der Erhitzung zusammen. Alles dieses erklärt sich dadurch, dass Rose das Material der Bodenmaiser Columbite für gleichartig nahm und ebenso dürfte es der Fall gewesen sein, dass Damour und Deville Dianite unter dem von ihnen untersuchten Material von Bodenmais hatten, während Hermann wenigstens bei dem Versuche, den er zur Prüfung meiner Angaben anstellte, dianitfreies Material untersuchte.

Da ich zu meinen Versuchen über die Unterniobsäure immer Material von demselben Krystall, dessen ich oben erwähnt, gebraucht habe und auf die Diansäure zuerst in russischen und schwedischen Vorkommnissen des Dianit von Tammela, des Samarskit, Euxenit etc aufmerksam wurde, so konnte ich natürlich an der Unterniobsäure keinen solchen Wechsel des Verhaltens finden und weder Rose, noch Damour und Deville konnten mich bestimmen, diese Säure mit der von mir benannten Diansäure für gleichartig zu halten. Das Vorkommen eines Dianit zu Bodenmais vermuthete ich aber nicht, weil Rose die Gleichartigkeit aller Bodenmaiser Columbitsäuren auf das bestimmteste behauptete. — Der Wunsch des Herrn Marignac, ächtes Material von Bodenmais zu erhalten, um die fraglichen Untersuchungen und die bestehenden Räthsel aufzuklären, veranlasste mich zur Prüfung einiger Krystalle von daher, und bei dieser Gelegenheit fand ich den Dianit. Er kommt in gleichsam plattgedrückten Krystallen in Feldspath eingeschichtet vor. Aus dem Angeführten ersieht man wohl,

wie unsicher es ist, von Mineralienhändlern Material zu dergleichen Untersuchungen zu benutzen, man kann bald Niobit, bald Dianit oder ein Gemenge von beiden bekommen, am räthlichsten ist, das Material von einem grösseren Krystall zu nehmen. Für die Bodenmaiser Dianite scheint die rothbraune Farbe des feinen Pulvers charakteristisch, allgemein gilt das nicht, denn der Dianit von Tammela giebt ein schwarzgraues Pulver, beachtenswerther dürfte das geringere specifische Gewicht sein, welches um 5,7 und darunter, während die Niobite nahe an 6 und die Tantalite nahe an 7 schwer sind. Uebrigens ist die von mir angegebene Probe mit Salzsäure und Zinn zur Erkennung der Dianite die unzweifelhafteste.

Ich freue mich, dass ich Herrn Marignac zu seinen projectirten Arbeiten wenigstens das nöthigste Material von Bodenmais mittheilen kann und wünsche, dass damit die Niob- und Dian-Frage eine genügende Lösung finden möge.

LXIX.

Ueber die leicht schmelzbaren Cadmiumlegirungen.

Von

Carl Ritter v. Hauer.

B. Wood hat bekanntlich die interessante Entdeckung gemacht, dass durch Hinzufügen von wenig Cadmium zu den leicht schmelzbaren Metallgemischen aus Zinn, Blei und Wismuth der Schmelzpunkt der letzteren noch bedeutend herabgedrückt wird*). Die Mischungsverhältnisse, welche Wood und nach ihm Lipowitz**) angegeben haben, liegen einem einfachen Aequivalentenverhältnisse der correspondirenden Metalle nahe, stimmen aber doch mit einem solchen nicht absolut genau zusammen. Ich habe

*) Jahresber. für 1860, p. 684; dies. Journ. 87, 384.

**) Ebendaselbst.

nun solche Legirungen wirklich nach bestimmten Aequivalentverhältnissen eingeschmolzen und die Schmelzpunkte, sowie die specifischen Gewichte derselben bestimmt.

Die Darstellung der Legirungen nach den im Folgenden angeführten Formeln geschah in der Weise, dass in Summe je 100 Grm. genau nach dem procentischen Verhältnisse der einzelnen Metalle abgewogen und in einem bedeckten Porcellantiegel bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen wurden. Nach Umrühren mit einem Glasstäbchen wurde die geschmolzene Masse auf eine kalte Metallplatte ausgegossen, wo sie momentan erstarren musste. Das specifische Gewicht und die Schmelztemperatur wurden erst bestimmt, nachdem die Legirungen in gleicher Weise zwei bis drei Mal waren umgeschmolzen worden. Bei solcher vorsichtigen Schmelzung lässt sich eine partielle Oxydation der Metalle, welche eine Störung des Aequivalentverhältnisses verursachen könnte, fast absolut vermeiden. Die Bestimmung des Schmelzpunktes geschah sowohl unter Wasser, wie auch durch Eintauchen des Thermometers in die nicht unter Wasser geschmolzene Metallmasse. In heissem Wasser oxydiren diese Legirungen ziemlich rasch. Sie haben ferner die Eigenschaft, unter dem eigentlichen Schmelzpunkt noch breiartig zu bleiben, so dass der Erstarrungspunkt von jener Temperatur, bei welcher sie im strengeren Sinne des Wortes flüssig werden, durch mehrere Grade des hunderttheiligen Thermometers getrennt ist. Der eigentliche Schmelzpunkt ist daher etwas zu niedrig angegeben worden. In der folgenden Zusammenstellung sind jene Temperaturen angeführt, bei welchen die Legirungen sich wirklich flüssig zeigten.

Das specifische Gewicht der zu den Versuchen angewendeten Metalle war folgendes. Die nebenstehenden Aequivalentzahlen wurden für die Zusammensetzung der Legirungen und bei den Berechnungen zu Grunde gelegt.

Cadmium	=	8,572	56
Zinn	=	7,265	58
Blei	=	11,350	103,7
Wismuth	=	9,708	210

Aequiv.-Verhältn.	Spec. Gewicht. Gefund.	Berechn.	Differenz.	Schmelzpunkt.
$CdSnPbBi$	9,765	9,624	+0.141	68,5° C.
$CdSn_2Pb_2Bi_2$	9,784	9,698	+0,086	68,5° C.
$Cd_3Sn_4Pb_4Bi_4$	9,725	9,666	+0,059	67,5° C.
$Cd_4Sn_5Pb_5Bi_5$	9,685	9,652	+0,033	65,5° C.

Es findet somit eine Contraction der Metalle statt, aber mit der geringsten Contraction ist der niedrigste Schmelzpunkt verbunden.

Den Schmelzpunkt einer Legirung von 3 Gew.-Theilen Cd, 4Sn, 8Pb und 15Bi, welche nach der Angabe von Lipowitz bei 60° C. schmelzen soll, fand ich viel höher liegend. Sie wird erst bei 70° C. vollständig flüssig.

Der Schmelzpunkt einer Legirung von 2 Gew.-Theilen Cd, 3Sn, 11Pb und 16Bi ergab sich noch höher, nämlich bei 76,5° C.

Wenn der Legirung von V. Rose 8 bis 10 p.C. Cadmium hinzugefügt werden, so sinkt ihre Schmelztemperatur auf 75° C. herab.

Wird in derselben Legirung Blei durch Cadmium ersetzt, so ändert sich ihr Schmelzpunkt nur ganz unbedeutend. Ich fand für die nachstehend angegebenen Mengenverhältnisse die gleiche Schmelztemperatur:

1 Gew.-Th. Cd, 2Sn, 3Bi
2 „ Cd, 3Sn, 5Bi } bei 95° C. vollständig flüssig.
1 „ Cd, 1Sn, 2Bi

Eine Legirung bestehend aus 50 Theilen Schnelloth ($Pb.Sn_2$) und 50 Theilen Wismuth wird zwischen 92 und und 93° C. vollständig flüssig. Eine Legirung aus 1 Gew.-Th. Cd, 6Pb, 7Bi soll, wie Wood angab, bei 82° C. schmelzen. Ich fand den Schmelzpunkt eines solchen Metallgemisches höher, wie Nr. 1 in der folgenden Tabelle zeigt. Nr. 2 und 3 sind Legirungen von ähnlicher Zusammensetzung, welche ich aber genau nach Aequivalentverhältnissen darstellte.

Mischungsverhältn.	Spec. Gewicht. Gefund.	Berechn.	Differenz.	Schmelzp.
1) 1 Th. Cd, 6Pb, 7Bi	10,529	10,330	+0,199	88° C.
2) Cd, Bi_2, Pb_3	10,563	10,275	+0,288	89,5° C.
3) Cd_2, Bi_4, Pb_7	10,732	10,341	+0,391	95° C.

Legirungen, bestehend aus Schnelloth und mehr oder weniger Cadmium, zeichnen sich nebst der leichten Schmelzbarkeit durch besondere Zähigkeit aus, und lassen sich ganz vorzüglich hämmern und walzen.

LXX.

Notizen.

1) Einfache Gewinnungsweise des Selens aus dem Bleikammerschlamm der Schwefelsäure-Fabriken.

Von Prof. Dr. Boettger.

Bei meinen Untersuchungen von Bleikammerschlamm auf Thallium aus Schwefelsäure-Fabriken, die statt des Schwefels *Schwefelkiese*, *Kupferkiese* und *Blende* verarbeiten, fand ich mehrere Sorten, welche schon durch ihr Aeusseres insbesondere durch ihre röthliche Farbennüance, vermuthen liessen, dass sie nicht unbedeutend selenhaltig seien. Ich bestrebte mich daher, ein Verfahren ausfindig zu machen, das, wegen seiner bisherigen sehr umständlichen Gewinnungsweise noch sehr hoch im Preise stehende Selen auf eine wo möglich einfachere und ökonomischere Weise aus jenem Schlamme abzuscheiden. Es ist mir diess vollkommen gelungen durch Benutzung der bekannten Eigenschaft des neutralen schwefligsauren Natrons, Selen mit grosser Leichtigkeit aufzulösen. Unbedingt nothwendig erscheint es jedoch hierbei, dass der fragliche Schlamm zuvor erst durch öfteres Auswaschen mit Wasser seines überschüssigen Säuregehaltes beraubt werde. Kocht man dann solchen (dem grössten Theile nach gewöhnlich aus Bleisulfat, freiem Schwefel, arseniger Säure u. s. w. bestehenden) nur noch schwach sauer reagirenden Schlamm mit einer concentrirten Lösung von *neutralem schwefligsauren Natron* anhaltend, bis derselbe (in Folge der Bildung von unterschwefligsaurem Natron, resp. dessen gleichzeitiger Zersetzung) eine, seines Bleigehaltes wegen *ganz schwarze Farbe* angenommen, bringt

hierauf das Ganze auf ein doppeltes Papierfilter, und lässt das Filtrat tropfenweise in ein untergestelltes mit verdünnter Salzsäure gefülltes Gefäss einfallen, so sieht man das Selen momentan in zinnoberrothen dicken Flocken sich abscheiden, die, falls ihnen irgend noch etwas Fremdartiges anhängen sollte, leicht durch eine nochmalige ganz gleiche einfache Behandlungsweise vollkommen gereinigt können. Gehörig ausgetrocknet, schrumpfen die ursprünglich schön roth aussehenden Flocken zu einer dichten schwärzlichbraunen Masse zusammen, die sich durch ihren Schmelzpunkt, ihre Sublimirbarkeit und sonstigen Eigenschaften als ganz reines Selen zu erkennen giebt.

Der selenreichste Schlamm, welcher mir jemals vorgekommen, ist der in der Fabrik des Herrn Fikentscher in Zwickau bei der Verarbeitung einer in dortiger Gegend vorkommenden Art *schwarzer Blende* in den Bleikammern sich massenhaft anhäufende Bodensatz.

---

2) Ueber das Hochätzen von Zink und das Vergolden der hochgeätzten Stellen.

Von Prof. Dr. Boettger.

In einem früheren Aufsatze (dies. Journ. **73**, 496) empfahl ich zum Hochätzen des Zinks eine eigenthümlich bereitete Kupfersalzsolution, welche, als Schreibtinte benutzt, auf blank gescheuerte Zinkbleche tief schwarze (aus sogenanntem amorphen Messing bestehende) Schriftzüge erzeugt, die nach erfolgter Trocknung in Folge ihres elektro-negativen Verhaltens zum Zink, beim Einlegen in höchst verdünnte Salpetersäure, der Einwirkung dieser Säure sich der Art widerstandsfähig erwiesen, dass ich keinen Anstand nahm, jene Kupfersalzsolution zum Hochätzen des Zinks für künstlerische und industrielle Zwecke zu empfehlen. Fortgesetzte Versuche, um solche Schriftzüge in einem wo möglich noch stärkeren Relief hervortreten zu lassen, überzeugten mich indess bald, dass mit Kupfersalzsolutionen diess schwerlich jemals werde zu erreichen sein, indem selbst bei nur kurz andauernder Einwirkung der Säure auf

solche Zinkplatten ein Unterfressen der (wie es scheint etwas porösen) Schriftzüge fast unvermeidlich ist. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass ein Salz, im Falle dessen metallische Grundlage einen noch ausgeprägteren elektro-negativen Charakter als eine Kupferlegirung besitze, sich auch, falls bei seiner Zersetzung dieselbe nur in hinreichend markirter Farbe und fest genug dem Zinke adhärirend sich abscheide, als noch geeigneter zu dem in Rede stehenden Zwecke erweisen werde. Platin- und Palladiumsalze schienen hier zu dem erwünschten Ziele zu führen. In der That hat sich *eine verdünnte Lösung von Platinchlorid* am besten hierzu bewährt.

Löst man zu dem Ende 1 Gewichtstheil trocknes Platinchlorid und 1 Gewichtstheil fein gepulvertes arabisches Gummi in 12 Gewichtstheilen destillirten Wassers auf, so erhält man eine Flüssigkeit, mit welcher sich, unter Zuhülfenahme eines gewöhnlichen Gänsekiels, die schärfsten und feinsten Schriftzüge auf Zinkblech, das zuvor mit Salzsäure und feinem Sand gehörig blank gescheuert und hierauf sorgfältig abgetrocknet worden war, auftragen lassen. Die Schriftzüge treten augenblicklich in sammetschwarzer, *unverwischbarer* Farbe auf dem Zinkbleche (in Folge der Bildung von fein zertheiltem Platin, sogenanntem Platinschwarz) hervor. Uebergiesst man dieselben ohne Zeitverlust (d. h. ehe sie trocken geworden) mit Wasser und legt ein so beschriebenes Zinkblech *wenige Augenblicke* in eine Auflösung von Kaliumgoldcyanür, so dass sich dasselbe vollständig, jedoch nur mit einer *ganz dünnen* Schicht metallischen Goldes bekleiden kann, und hierauf unverweilt in höchst verdünnte Salpetersäure (1 Th. Säure von 1,2 spec. Gewicht mit 16 Theilen Wasser vermischt), so sieht man in kurzer Zeit, besonders wenn man das in der Säure liegende Blech fortwährend mit einem kleinen Pinsel überfährt, die auf der unbeschriebenen Zinkfläche sich abgelagerte dünne Goldschicht sich abblättern, während das auf dem stark elektro-negativen Platinschwarz sitzende Gold fest darauf haften bleibt. Dadurch nun, dass die ursprünglichen aus Platinschwarz bestehenden Schriftzüge noch mit einer dünnen Goldschicht überkleidet sind, erweisen sich

dieselben ausserordentlich widerstandsfähig gegen Säuren, so dass man es durch ein länger andauerndes Verweilen solcher Bleche in der vorhin genannten verdünnten Säure, unter gleichzeitiger Behandlung, resp. Ueberfahrung derselben mit einem weichen Pinsel, in seiner Gewalt hat, die in Goldschrift erscheinenden Schriftzüge in ziemlich stark erhabener Manier darauf hervortreten zu lassen.

---

3) Synthese der Ameisensäure.

Herr Dr. Richard L. Maly, Privatdocent an der Grazer Universität, hat der Wiener Academie eine Abhandlung übersendet: *„Neue Synthesen der Ameisensäure"*, worin gezeigt wird, dass unter mannigfachen Verhältnissen diese Säure entsteht, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind: 1) Wasserstoff in stat. nasc., 2) Kohlensäure im Momente des Austausches sich befindet, und 3) zugleich eine kräftige Basis gegenwärtig ist. Man bekommt z. B. reichlich Ameisensäure, wenn man Natriumamalgam zu unter Wasser befindlichem oder schon darin gelöstem kohlensauren Ammoniak bringt; oder auch, aber weniger reichlich, wenn man fein granulirtes Zink und kohlensaures Zink mit Kalilauge kocht, in welchem Falle einfach der nascirende Wasserstoff an das im Entstehen begriffene kohlensaure Kali tritt:

$$\mathrm{CO_2 + H_2 + KHO = CHKO_2 + H_2O}.$$

Die erste Reaction ist vielleicht einer Verallgemeinerung zur Bildung der Homologen der Ameisensäure fähig, wenn statt kohlensaurem Ammoniak das kohlensaure Methyl-, Aethylamin etc. genommen werden.

(Anzeiger der Kaiserl. Akademie.)

---

4) Trennung von Kalium, Rubidium und Cäsium.

Herr Prof. Redtenbacher hat in der Wiener Akademie einen Vortrag gehalten über eine neue verbesserte Methode, Kalium, Rubidium und Cäsium zu trennen, welche auf den Löslichkeitsverhältnissen der Alaune dieser drei Basen beruht.

Alle drei Alaune sind in heissem Wasser sehr leicht löslich, bei 17° C. lösen sich aber in 100 Theilen Wasser von Kalialaun 13,5, von Rubidiumsalz 2,27, von Cäsiumsalz 0,619; es ist also bei 17° C. im Vergleiche mit den bisher gebrauchten Platinsalzen der Kalialaun um 13 Mal, der Rubidiumalaun um 15 Mal, der Cäsiumalaun um 88 Mal löslicher, als die correspondirenden Platinsalze; während sich die Löslichkeit

	Kalium-salz.		Cäsium-salz.		Rubidium-salz.
der Alaune wie	22	:	4	:	1
verhält, ist bei den Platinsalzen	15	:	2	:	1

das relative Verhältniss.

Es ist nun die fabrikmässige Reindarstellung dieser Basen auch erleichtert. Das Material zu diesen Untersuchungen haben die Herren Dr. Schorm und Dr. Würth aus ihrer chemischen Fabrik geliefert.

(Anzeiger der Kaiserl. Akad. der Wissensch.)

5) Gewinnung von Indium.

Herr Mag. Ph. Weselsky, Adjunct am chemischen Laboratorium des k. k. polytechnischen Institutes, hat ein vereinfachtes Verfahren zur Gewinnung des Indiums aus der Freiberger Zinkblende angegeben. Nach demselben wird die geröstete und geschlämmte Blende mit einer Mischung von 10 Theilen Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure aufgeschlossen, die von der Kieselsäure und dem ausgeschiedenen Schwefel getrennte Lösung mit Wasser stark verdünnt und hierauf mit kohlensaurem Natron bis eben zur Bildung eines Niederschlages versetzt. Nun wird die Flüssigkeit unter Zusatz von unterschwefligsaurem Natron so lange gekocht, bis keine schweflige Säure mehr entweicht und der anfangs gelbliche, flockige Niederschlag schwarz geworden ist, wo er sich dann gut absetzt. Die so erhaltene Lösung enthält nebst der ganzen Menge des Eisens und Zinks noch geringe Mengen von Arsen und Kupfer, und überdiess auch einen Theil des Indiums. Der in der Flüssigkeit entstehende schwarze Niederschlag besteht aus den Schwefelver-

bindungen von Arsen, Kupfer, Blei etc. und enthält den übrigen Theil des Indiums. Ohne diesen Niederschlag von der Flüssigkeit zu trennen, wird, wenn Alles erkaltet ist, frisch gefällter kohlensaurer Baryt im Ueberschusse zugesetzt und das Ganze 12 Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag, der nun nebst den genannten Schwefelmetallen das gesammte Indium und den Ueberschuss von kohlensaurem Baryt enthält, wird bei möglichst abgehaltener Luft gut ausgewaschen, und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt. Hierdurch werden der kohlensaure Baryt und das Indium gelöst. Um die hierbei in geringer Menge in Lösung gegangenen Schwefelmetalle zu entfernen, wird Schwefelwasserstoff in die saure Lösung geleitet und der Baryt aus dem Filtrate durch Schwefelsäure entfernt. Das Indiumoxyd wird dann von dem noch möglicherweise anhängenden Eisen- und Zinkoxyde durch kohlensauren Baryt getrennt.

Nach den Versuchen, mit welchen Herr Weselsky gegenwärtig beschäftigt ist, hat es den Anschein, dass unter geeigneten Umständen das Indium vollständig durch unterschwefligsaures Natron gefällt werden kann, wodurch die Anwendung des kohlensauren Baryts ganz wegfiele.

(Anzeiger der Kais. Akad. der Wissensch.)

---

6) Ueber Ricinin, ein Alkaloid im Samen von Ricinus communis.

Bei Untersuchungen über die medicinisch wirksamen Bestandtheile der aus der Familie der Euphorbiaceen entlehnten pharmaceutischen Präparate hat R. V. Tuson ein neues Alkaloid in den Samen von *Ricinus communis* entdeckt, welches er *Ricinin* nennt und auf folgende Weise darstellt.

Zerquetschte Ricinussamen werden mit kochendem Wasser nach und nach erschöpft und die durch ein feuchtes Colatorium filtrirte Lösung wird im Wasserbad zur Extractconsistenz verdampft. Das Extract, mit kochendem Alkohol behandelt, giebt eine Lösung, die erkaltend etwas Harz absetzt und davon abfiltrirt wird. Das Filtrat, aus welchem man den Weingeist beinahe abdestillirt hat, giebt

über Nacht einen weissen krystallinischen Absatz von Ricinin, durch einige Umkrystallisationen aus Weingeist mit Thierkohle zu reinigen.

Das Ricinin krystallisirt in rectangulären Prismen und Tafeln von schwach bitterem Geschmack, schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen zu einer farblosen Flüssigkeit, die zu einem Haufwerk nadelförmiger Krystalle erstarrt. Zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt liefert es ein Sublimat, anscheinend unzersetztes Alkaloid. Stark erhitzt verbrennt es mit leuchtender russender Flamme. Es löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nur spärlich in Aether und Benzol, ohne Färbung in concentrirter Schwefelsäure.

Mit festem Kalihydrat erhitzt entwickelt es Ammoniak, mit Jodsäure scheint es sich nicht zu verändern.

Concentrirte Salpetersäure löst es ohne Gasentwickelung und liefert beim Eindampfen durchsichtige farblose Nadeln, die mit Wasser trübe werden.

Concentrirte Salzsäure löst die Base ebenfalls, aber das Salz scheint sehr leicht zersetzt zu werden. Mit Platinchlorid vermischt liefert die Lösung beim Verdunsten schöne orangefarbige Oktaëder. Mit Quecksilberchlorid bleibt sie anfangs klar, giebt aber nach einigen Minuten seideglänzende Krystallbüschel, die die ganze Flüssigkeit aufsaugen. Aus Wasser oder Alkohol lässt sich die Verbindung umkrystallisiren und rein erhalten.

Durch Schütteln des gewöhnlichen Ricinusöls mit Wasser lässt sich ebenfalls etwas Ricinin ausziehen, welches aus der freiwillig verdunstenden Lösung in Benzol krystallisirt.

Weder das Alkaloid noch das oben erwähnte Harz bedingen die purgirenden Wirkungen der Ricinussamen, denn 2 Gran machen Kaninchen keine Unbequemlichkeiten.

Aus Crotonöl und Samen erhielt der Verf. auf gleiche Weise wie oben angeführt, ein Alkaloid, welches dem Ricinin ähnlich, vielleicht damit identisch ist.

Ob das von Brandes aus der Cascarillrinde dargestellte Alkaloid, ebenfalls Ricinin sei, ist ungewiss.

7) Ueber die künstliche Darstellung von Pyridin aus Naphthalin.

Von W. H. Perkin.

(Journ. of the chemical society. Ser. 2. Vol. 3. Jan. 1865. p. 9.)

Bekanntlich entfärbt sich Azodinaphthyldiamin, wenn es mit Wasserstoff im statu nascendi zusammenkommt, unter Bildung verschiedener wohlcharakterisirter Basen. Unter diesen habe ich Pyridin gefunden, und zwar in hinreichender Menge, um sein Platinsalz darstellen zu können. Dasselbe enthielt 35,02 p.C. Platin, die Formel verlangt 34,60. Beim Sieden gab es das schwefelgelbe sogenannte Bihydrochlorat, und beim Erhitzen verhielt es sich ganz wie das Platinsalz des aus Dippel's Oel gewonnenen Pyridins. Die Base besitzt den Geruch des Pyridins und wird durch rauchende Salpetersäure nicht im geringsten angegriffen.

---

8) Ueber einige nichtgesättigte Verbindungen aus der Gruppe der gemischten Aether.

Von E. Reboul.

(Compt. rend. t. 58, p. 1058.)

Wenn man grössere Mengen von rohem einfach-gebromten Amylen rectificirt, so destillirt der grösste Theil vor 130° über und besteht aus ziemlich reinem einfach gebromten Amylen; bei fortgesetzter Destillation steigt aber das Thermometer rasch bis ungefähr 170°. Sammelt man das was bis 190—195° übergeht, kocht es während 10 Minuten mit concentrirter alkoholischer Kalilösung, fällt durch Wasser und destillirt das gewaschene und getrocknete Product, so löst es sich zum grössten Theil in ein bromirtes Oel auf, das bei 19° das spec. Gew. 1,23 besitzt, bei 177—180° destillirt und die Formel hat:

$$C_{14}H_{13}BrO_2 = \frac{C_{10}H_8Br}{C_4H}$$

Diese Verbindung entsteht durc
koholischen Kalis auf eine kleine Me
bromür, welches in dem zur Dar

Amylens angewendeten Amylenbromür enthalten ist. Während das Amylenbromür HBr verliert und in gebromtes Amylen übergeht, verliert ein Theil des gebromten Amylenbromürs HBr, dann Br, welches durch $C_4H_5O_2$ ersetzt wird, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$C_{10}H_9Br_3 - HBr = C_{10}H_8Br_2.$$

Gebromtes Amylenbromür.

$$C_{10}K_8Br_2 + \left\{\begin{matrix} K \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_2 = \left\{\begin{matrix} C_{10}H_8Br \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_2 + KBr.$$

Ein anderer Theil des gebromten Amylenbromürs verliert durch das alkoholische Kali Br_2 und giebt bromirtes Amylen ($C_{10}H_9Br_3 - Br_2 = C_{10}H_9Br$) eine Reaction, die ich schon früher bei den bromirten Derivaten des Aethylen und Acetylen angab. Uebrigens verliert das Amylenbromür selbst, wenn auch nur in geringer Menge, unter diesen Umständen 2 At. Br und geht in Amylen über, das von ein wenig Valerylen begleitet ist.

Die Verbindung $\left\{\begin{matrix} C_{10}H_8Br \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_2$ scheint daher nach Art ihrer Bildung analog dem gebromten Aethylamyläther, $\left\{\begin{matrix} C_{10}H_{14}Br \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_2$, zu sein, mit dem Unterschiede, dass das einatomige Radical $C_{10}H_{10}Br$ in diesem durch das dreiatomige einfach gebromte Carbür $C_{10}H_8Br$, welches die Rolle eines einatomigen Elementes spielt, in jenem ersetzt ist. Wenn dem so ist, so müsste man diesen Kohlenwasserstoff in ein einatomiges Radical umwandeln können, indem man ihn z. B. mit 2 At. Brom verbindet; diess bestätigt denn auch der Versuch. Wenn man dem kalt gehaltenen gemischten Aether tropfenweise Brom zusetzt, so entsteht eine schwere Flüssigkeit von der Formel $\left\{\begin{matrix} C_{10}H_8Br_3 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_2$. Dieser Körper ist gesättigt und isomer oder identisch mit dem noch unbekannten dreifach gebromten Aethylamyläther.

[illegible] Aether $\left\{\begin{matrix} C_{10}H_8Br_3 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_2$ in verschlos-
r Kalilösung auf 150 bis
a in Form von BrH
$\left\{\begin{matrix} C_{10}H_4 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_2$, der

noch weniger gesättigt ist und eine bewegliche Flüssigkeit bildet, leichter als Wasser, ätherisch riecht, dem Aethylamyläther ähnlich schmeckt, gegen 125—130° siedet und sich unter Wärmeentwickelung mit concentrirten Wasserstoffsäuren, mit Brom und selbst mit Jod verbindet.

Es ist wohl zu bemerken, dass diese Elimination von HBr durch Kali für die Isomerie der Verbindung $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8Br\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ mit dem noch unbekannten Bromhydrin des Valerylenglykols $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8\\C_4H_5\\Br\end{matrix}\right\}O_2$ spricht. Die Arbeiten von Würtz über die Glykole haben in der That gezeigt, dass wenn das Brom der Bromhydrine durch alkoholisches Kali oder Natron abgeschieden wird, an seine Stelle das Residuum $C_4H_5O_2$ tritt.

Diese Versuche zeigen, dass die nicht gesättigten Carbüre ihre Neigung, sich zu sättigen, beibehalten, selbst wenn sie ziemlich complexen sauerstoffhaltigen Verbindungen angehören, sobald sie in diesem die Rolle eines Elementes spielen, dessen Atomigkeit geringer ist als die ihrige.

---

9) Formel des flüssigen Chlorcyans.

G. Salet (Compt. rend. t. **60**, p. 535) hat auf Veranlassung von Würtz das von letzterem entdeckte Chlorcyan nochmals untersucht, um Gewissheit über die Formel desselben zu erlangen, weil in die Lehrbücher nur die erste Formel von Würtz Cy_2Cl_2 und nicht die später (Journ. de Pharm. **22**, 2) corrigirte CyCl aufgenommen worden ist.

Das mit Quecksilberoxyd lange behandelte und über dasselbe, dann über Chlorcalcium destillirte Chlorcyan siedet bei +15,5° und zeigte bei der Dampfdichtebestimmung (nach Gay-Lussac) bei 55° und von 10 zu 10° bis 95° keine Unregelmässigkeiten. Es wurde gefunden 2,13, während die Formel CyCl 2,1295 verlangt.

Das gasförmige Chlorcyan von Serullas, welches die Formel CyCl hat, ist also mit ersterem isomer.

LXXI.

Ueber eine neue Entstehungsweise der Trichlorphenylsäure.

Von

Dr. **Max Vogel**.

Wenn man durch eine wässrige, verdünnte oder concentrirte Lösung von phenyloxydschwefelsaurem Kali einen starken Strom von Chlorgas leitet, so entsteht Trichlorphenylsäure, neben saurem schwefelsauren Kali und freier Chlorwasserstoffsäure. Der hierbei stattfindende Process wird durch folgende Gleichung verdeutlicht:

$$\underset{\text{Phenyloxydschwefels. Kali.}}{C_{12}H_5O\{S_2O_6} + 6Cl = \underset{\text{Trichlorphenylsäure.}}{HO, C_{12}\{H_2\}O} + KO\{HO\}S_2O_6 + 3.HCl.$$

Die Flüssigkeit erwärmt sich stark bei der Einwirkung des Chlors, und unter Entweichen starker Salzsäuredämpfe scheidet sich alsbald ein weisser pulvriger Niederschlag aus, der durch seinen weithin kenntlichen Geruch die Entstehung von Trichlorphenylsäure andeutet. Dieser Niederschlag bildet sich in reichlicher Menge, enthält jedoch ausser Trichlorphenylsäure noch andere Chlorsubstitutionsproducte der Phenylsäure als Beimengungen. Lässt man die Action des Chlors noch weiter gehen, so färbt sich der pulvrige Niederschlag gelb (vermuthlich wegen der Bildung von Chloranil).

In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich freie Schwefelsäure in grosser Menge nachweisen. Wenn man dieses Filtrat im Wasserbade eindampft, nachdem man zuvor mit Kalk neutralisirt, und man zieht nun die eingedampfte und eingetrocknete Masse mit Aether aus, so bekommt man ein braunes unkrystallisirbares Product. Schon beim Concentriren der Flüssigkeit tritt starke Bräunung ein. Wenn man das so im Wasserbade zur Trockne gedampfte Kalksalz mit Wasser behandelt und dann den Kalk *mit Oxalsäure fällt*, so erhält man eine Flüssigkeit, *die sich beim Eindampfen* unter Ausstossung starker Salz-

säuredämpfe zersetzt, und beim Extrahiren mit Aether und Verdunsten desselben eine unerquickliche Schmiere hinterlässt. Ich sah daher von einer weiteren Untersuchung dieses Körpers, der möglicherweise eine gechlorte Phenyloxydschwefelsäure, jedenfalls aber von höchst unbeständiger Natur ist, ab.

LXXII.

Ueber das Aethylenviolet.

Von

Dr. **Max Vogel.**

Unter dem Namen Dahliablau kommt eine prachtvoll violete Farbe im Handel vor, die von Hofmann*) entdeckt wurde, und durch Behandlung von Rosanilin oder den Salzen desselben mit den Jodüren oder Bromüren der Alkoholradicale erhalten wird.

Im technischen Betrieb wird diess beliebte Violet gewöhnlich mittelst Jodäthyl dargestellt, und es ist in Folge dessen der Preis des Jods in den letzten Jahren gestiegen. Es wäre daher wünschenswerth, das Jodäthyl durch einen weniger kostspieligen Körper zu verdrängen, und führten von mir angestellte Versuche auch nicht zu dem gewünschten Resultate, so will ich doch nicht unterlassen, dieselben hier anzuführen, da sie, wie ich glaube, nicht ohne alles Interesse sind.

Zunächst wendete ich meine Aufmerksamkeit dem Chloräthyl (C_4H_5Cl) zu. Auf gewöhnliche Weise dargestelltes und gut getrocknetes Chloräthyl wurde in starkem Strome in eine gut abgekühlte Lösung von Rosanilin in Alkohol geleitet. Da keine Veränderung eintrat, erhitzte ich langsam zum Kochen, während Chloräthyl beständig die Flüssigkeit passirte. Allein selbst bei längerer Behandlung trat nicht die mindeste Reaction ein.

Ebenso wirken Einfach- und Zweifach-Schwefeläthyl

*) Dingl. polyt. Journ. 172, 306.

(C_4H_5S und $C_4H_5S_2$) und Mercaptan ($C_4H_6S_2$) bei mehrstündigem Erhitzen mit Rosanilin in zugeschmolzenen Glasröhren nicht auf dasselbe ein.

Ich vermuthete, dass die dem Brom- und Jodäthyl entsprechenden Aethylenverbindungen ($C_4H_4Br_2$ und $C_4H_4J_2$) die nämlichen Producte in technischer Hinsicht liefern würden, wie die ersteren, wenn man sie in gleicher Weise mit Rosanilin behandelt. Der Versuch hat in der That meine Voraussetzung bestätigt.

Wenn man Anilinroth mit Aethylenbromid oder Aethylenjodid der aufsteigenden Destillation unterwirft, so bemerkt man nach einiger Zeit nur bei sehr genauer Beobachtung eine Veränderung, da das Rosanilin und seine Salze sich nicht in Aethylenbromid oder Aethylenjodid lösen. Trennt man jedoch die feste Masse von der darüberstehenden Flüssigkeit, so erhält man beim Auflösen in Alkohol eine prachtvoll violete Farbe, welche sich ganz so verhält, wie das mittelst Jodäthyl dargestellte Product.

Die Umwandlung geht schneller vor sich, wenn man anstatt des festen Farbstoffs eine alkoholische Lösung von Rosanilin oder Fuchsin benutzt.

Theoretisch nicht uninteressant wäre es, die Natur dieses neuen Farbstoffs, den ich *Aethylenviolet* nenne, zu ermitteln, vermuthlich ist seine Zusammensetzung:

$$C_{40}\overset{H_{16}}{\overset{\|}{C}}{}_4H_4)N_3,J,$$
$$(C_4H_4)$$

analog dem Aethylviolet Hofmann's:

$$C_{40}\overset{H_{16}}{\overset{\|}{(C_4H_5)_2}}N_3,J.$$

Aethylendichlorid verhält sich ganz wie Chloräthyl, es wirkt nicht auf Rosanilin ein. Es bestätigt sich auch hier wieder die längst gemachte Erfahrung, dass die Chlorverbindungen der Alkoholradicale unverhältnissmässig schwerer angreifbar sind, als die entsprechenden Brom- und Jodverbindungen.

Dennoch glaubte ich auf einem etwas veränderten Wege mittelst Aethylendichlorid dasselbe Product erzielen

zu können, was man durch Einwirkung von Aethylendibromid und Aethylendijodid auf Rosanilin erhält. Auf Anilin wirkt Aethylendichlorid bekanntlich ein. (Natanson hat die Entstehung eines rothen Farbstoffs aus Anilin und dem Oel der holländischen Chemiker beobachtet). Es schien nun nicht unmöglich, dass durch Behandlung des so erhaltenen Products mit Zinnchlorid oder Arsensäure das bewusste Violet resultiren würde.

Anilin mit seinem gleichen Volumen Aethylendichlorid auf 120° C. im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, gab eine honigartige vollkommen durchsichtige Masse, welche von gelber Farbe und stark lichtbrechend war. Mit Wasser behandelt, schied sich unverändertes Anilin in Oeltropfen ab, während der grösste Theil der Substanz in Lösung ging. Durch Eindampfen im Wasserbade wurde die Lösung roth gefärbt, und es hinterblieb schliesslich eine Masse von der Consistenz und der Farbe des Apfelgelées. In der Wärme mit einer sehr concentrirten Lösung von Arsensäure behandelt, ging in der That die Farbe bald in Violetblau über, später wurde sie immer brauner und endlich schwarzbraun. Die violetblaue Läsung färbt jedoch nicht auf die Faser auf. Mit Alkalien neutralisirt verschwindet die Farbe und es scheidet sich eine weissliche Emulsion ab.

Auch das Verhalten der Chlorverbindungen der Säureradicale dem Rosanilin gegenüber habe ich einigermaassen studirt. Chloracetyl ebenso wie Chlorbenzoyl mit Anilinroth der aufsteigenden Destillation unterworfen, bringt keine merkbare Farbenveränderung hervor. Dagegen zeigt sich beim Kochen einer *alkoholischen* Lösung des Roths mit Chlorbenzoyl, wobei natürlich Benzoësäureäther und Salzsäure auftreten, eine Veränderung insofern, als ein Product entsteht, welches der Wolle eine schön braunrothe Nüance mit einem Stich ins Bläuliche ertheilt. Die Farbe ist so schön, dass sie nach dem Urtheil Sachverständiger praktisch verwendbar wäre, wenn ihre Entstehungsweise nicht allzuviel Kosten verursachte.

LXXIII.

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin und Anilinfarben.

Von

Dr. **Max Vogel.**

1) Salpetrige Säure und Anilin.

Vor einigen Jahren berichtete Mène*) über einen von ihm entdeckten gelben Farbstoff mit kurzen Worten folgendes:

„Wenn man in wasserfreies oder in Alkohol gelöstes Anilin in der Kälte salpetrigsaures Gas leitet, so färbt sich das Anilin braungelb; setzt man alsdann Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure u. s. w. zu, so entwickelt sich eine prachtvoll rothe Farbe, welche sehr löslich ist. Eine grosse Menge Wasser verwandelt dieselbe in Gelb, ein Tropfen Säure stellt die rothe Farbe wieder her. Seide, Baumwolle u. s. w. färben sich darin vollkommen."

Mène hat eine weitere Untersuchung dieses gelben Farbstoffs, der sogar deutlich krystallisiren soll, versprochen, meines Wissens ist er jedoch bis jetzt dieser Versicherung nicht nachgekommen.

Aus später ersichtlichen Gründen war es für mich von Interesse, die Mène'schen Versuch zu wiederholen, und die Beobachtungen, die ich bei dieser Gelegenheit machte, erlaube ich mir in Folgendem mitzutheilen.

Als ich salpetrige Säure durch Anilin leitete, fand eine heftige Reaction statt. Unter starker Erhitzung der Masse traten schwere gelbliche Dämpfe auf, die sich mit der Zeit stark vermehrten und einen eigenthümlich widrigen Geruch besassen. Diese Dämpfe scheinen mir identisch mit denen zu sein, die man früher oft in den Anilinfabriken wahrnahm, wenn die Reaction bei der Darstellung des Roths mittelst salpetersauren Quecksilberoxyduls zu heftig wurde. Es bildete sich hierbei höchst wahrscheinlich salpetrige Säure,

*) *Dingl. polyt. Journ.* **159**. 465; dies. Journ. **82**, 462.

welche auf das noch unangegriffene Anilin in der eben geschilderten Weise einwirkte.

Trägt man nicht für Abkühlung Sorge, so wird schliesslich die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Anilin so heftig, dass eine totale Zersetzung zu befürchten ist.

Nach Unterbrechung der Operation hatte die Flüssigkeit eine rothgelbe Farbe angenommen, der grösste Theil des Anilins war verharzt. Setzt man ein Alkali, etwa Ammoniak oder Aetznatron zu, so erhält man eine klare Lösung von schön hellgelber Farbe, auf der Oeltropfen schwimmen, und der Boden des Gefässes überzieht sich mit einem fest anhaftenden Harze. *Bei Zusatz einer Säure röthet sich der gelbe Farbstoff*, wie das auch Mène angegeben hat. (s. ob.)

Eine alkoholische Lösung von Anilin zeigt ganz die nämlichen Erscheinungen.

Anilin, Alkohol und rohes salpetersaures Aethyloxyd (dieses enthielt noch Salpetersäureäther, salpetrige Säure und Aldehyd) in einer geschlossenen Röhre auf 110° C. erhitzt, lieferte mir einen rothen Farbstoff. Dieser verhält sich ganz wie das gewöhnliche Anilinroth, insofern er durch Kochen mit Alkalien als röthlichweisses Pulver abgeschieden wird. Er unterscheidet sich aber in einem Punkte von gewöhnlichem Fuchsin. Während letzteres mit concentrirter Schwefelsäure und den concentrirten Lösungen anderer Säuren versetzt, eine gelbe Färbung annimmt, färbt das neue Roth unter denselben Umständen sich prachtvoll violet bis dunkelblau. Ebenso wie die gelbe Farbe bei gewöhnlichem Roth, geht die blaue dieses Körpers bei Zusatz von Wasser oder Alkalien wieder in das ursprüngliche Roth über. Ich bedaure, dass ich durch die Untersuchung eines andern Farbstoffs, den ich gleich beschreiben werde, verhindert war, die Bedingungen, unter denen dieses neue Roth entsteht, sowie überhaupt das ganze Verhalten desselben, näher auszumitteln.

2) Salpetrige Säure und Rosanilin.

Bei den Versuchen, die ich anstellte, um das Aethylviolet auf eine andere als die von Hofmann angegebene Weise darzustellen (s. d. vorhergeh. Abhandlung) kam ich

auf den Gedanken, das Jodäthyl durch salpetersaures Aethyloxyd zu substituiren. Da ich kein reines salpetersaures Aethyloxyd vorräthig hatte, verwandte ich zu einem vorläufigen rohen Versuche das erste Destillat, welches man bei der Bereitung des salpetersauren Aethyloxyds erhält. Dieses Destillat ist stark sauer und enthält ausser Aldehyd und salpetrigsaurem Aethyloxyd auch freie salpetrige Säure.

Ich schmolz nun ca. 3 Th. dieses Destillats mit 1 Th. Rosanilin und 3 Th. Alkohol in eine Glasröhre ein, und erhitzte dieselbe 10 Stunden lang auf eine Temperatur von beiläufig 100° C. Als ich nach Ablauf dieser Zeit die Röhre besichtigte, fand sich, dass die rothe Farbe in eine gelbrothe übergegangen war. Zur näheren Untersuchung goss ich das flüssige Product in kochendes Wasser, wobei sich der grösste Theil der Masse in Tropfen auf den Boden des Gefässes absetzte, während das Wasser eine schöne gelbe Färbung annahm. Seide entzog dieser Lösung, die von den abgeschiedenen Tropfen getrennt wurde, den Farbstoff mit Leichtigkeit, und lieferte so eine der Pikrinsäure entsprechende Nüance. Nur ein kleiner Theil der neuen Farbe war bei der Behandlung mit Wasser in Lösung gegangen, der grösste Theil wurde von den abgeschiedenen Aetherarten zurückgehalten, die sich in Alkohol mit Leichtigkeit lösten, und demselben eine gelbrothe Färbung ertheilten.

Als ich zur Wiederholung des Versuches schritt, und zu einer alkoholischen Lösung von Rosanilin einige Tropfen des oben genannten Destillates setzte, bemerkte ich, dass sich die Lösung nach einiger Zeit schön blau färbte, dass nach kurzer Zeit dieses Blau in Grün überging, und dass eben so schnell die grüne Farbe der Lösung sich in Gelb verwandelte, und zwar, wie schleunigst angestellte Versuche zeigten, in dasselbe Gelb, welches sich als Resultat des ersten Versuchs ergeben hatte. Diese Reaction, mit neuen Quantitäten Rosanilin vorgenommen, liess sich beliebig oft wiederholen, und so liegt denn die Vermuthung nahe, dass ich diese Erscheinungen bei meinem ersten Versuche übersehen habe, und dass fernerhin das Erhitzen im zugeschmolzenen *Rohre überflüssig* war.

Ich schloss natürlich, dass das salpetersaure Aethyloxyd das Agens sei, welches diese interessanten Veränderungen des Rosanilins hervorgerufen. Um mich von der Richtigkeit dieser Ansicht zu überzeugen, versetzte ich eine alkoholische Lösung des Rosanilins mit einer kleinen Quantität von rectificirtem salpetersauren Aethyloxyd von constantem Siedepunkt. In der Kälte zeigte sich nicht die mindeste Verwandlung der rothen Farbe, auch bei Zusatz grösserer Quantitäten von salpetersaurem Aethyloxyd, und bei längerem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 120° C. trat keine Reaction ein.

So war denn festgestellt, dass reines salpetersaures Aethyloxyd keine Einwirkung auf Rosanilin ausübt, zweifelhaft war es aber, ob nicht salpetrigsaures Aethyloxyd die Entstehung der gelben Farbe veranlasst hatte; um hierüber Aufklärung zu erhalten, neutralisirte ich das oftgenannte Destillat mit kohlensaurem Natron, und brachte das von der Sodalösung getrennte Gemenge von salpetersaurem und salpetrigsauren Aethyloxyd zu einer Rosanilinlösung, allein auch hierbei trat nicht die mindeste Farbenwandlung ein. Ich musste also annehmen, dass die im Destillat vorhandene freie Säure die Ueberführung des Anilinroths in den neuen Farbstoff vermittelt habe.

Ich kann mich hier einer Bemerkung nicht enthalten. Bei den vielen und mannigfaltigen Versuchen, die man mit dem Anilinroth seit seiner Entdeckung bis jetzt angestellt hat, scheint man noch niemals die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Rosanilin, wenigstens sicher nicht in alkoholischer Lösung untersucht zu haben. Ich fand nirgends eine hierauf bezügliche Angabe, und schon längst hatte ich die Absicht, bei nächster Gelegenheit salpetrige Säure auf Rosanilin einwirken zu lassen, ein Vorhaben, welches Aussicht auf interessante Erscheinungen um so mehr bot, als Mène beim Einleiten von Salpetrigsäuregas in Anilin einen neuen Farbstoff erhalten hatte. Und in der That, nach dem was aus dem Obigen hervorgeht, schien es unzweifelhaft, dass der von mir dargestellte gelbe Körper sich lediglich durch den Einfluss der salpetrigen Säure gebildet hatte, die

in dem rohen salpetersauren Aethyloxyd in nicht unbedeutender Menge enthalten war.

Der Versuch bestätigte meine Voraussetzung vollkommen. Als ich Salpetrigsäuregas auf eine alkoholische Lösung von Rosanilin oder Fuchsin influiren liess, traten dieselben Erscheinungen ein, die ich schon vorhin geschildert. Bald färbte sich die Lösung prächtig violet, dann schön blau, dieses Blau ging später in Dunkelgrün, dann in Gelbgrün über, und schliesslich nahm die Flüssigkeit eine rothgelbe Farbe an. Sowohl das Gelb, als das intermediär entstehende Blau und Grün färben direct auf Seide und Wolle, und zwar erhält man mittelst des Blaus ein schönes Blauviolet, während das Grün nur eine schmutzige Farbe liefert. Uebrigens muss man mit dem Blau sofort nach seiner Entstehung färben, indem es bei längerem Stehen, wahrscheinlich durch die Einwirkung der in Lösung gehaltenen freien salpetrigen Säure in Grün, schliesslich in Gelb übergeht. Durch Abstumpfen mit kohlensaurem Natron das Blau oder Grün zu fixiren, gelingt nicht, bei dieser Operation wandeln sich beide Farben in ein schmutziges, etwas ins Violet stechende Roth um.

Mit Entstehung der gelben Farbe ist die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Rosanilin beendigt.

Nimmt man zu den vorstehend angegebenen Versuchen eine concentrirte alkoholische Rosanilinlösung, so scheidet sich bei der Einwirkung des Salpetrigsäuregases bald ein Theil des Rosanilins aus, der später verharzt. Das so entstehende Harz ist selbst in Wasser nicht unschwer und mit gelber Farbe löslich, sonst zeigt es ebenfalls — zumal in Bezug auf seine färbenden Eigenschaften — das Verhalten des in Lösung gehaltenen Farbstoffs. Einmal nur gelang es mir, diesen letzteren in krystallinischer Form zu erhalten. Als ich einst eine grössere Quantität der alkoholischen Rosanilinlösung mit salpetriger Säure behandelt hatte, fand ich nach mehrtägigem Stehen die Wände des Gefässes mit niedlichen rothgelben Krystallen bedeckt, die sich jedoch nicht in genügender Menge von dem fest anhaftenden Harze *trennen liessen.*

Wenn man aber die vom ausgeschiedenen Harze getrennte Lösung im Wasserbade eindampft, so erhält man eine geschmolzene rothe Masse im Rückstand, welche beim Erkalten fest wird, und sich leicht zerreiben lässt. So stellt der neue Farbstoff ein prachtvoll rothes Pulver dar, dessen Farbe mit der des Zinnobers viel Aehnlichkeit besitzt. Mit Bezug auf diesen Umstand, und um zugleich die Abstammung aus dem Rosanilin anzudeuten, nenne ich diesen neuen Körper *Zinalin*.

Da das Zinalin aus reinem Rosanilin auf die eben beschriebene Weise dargestellt, ein homogenes rothes Pulver bildet, so unterwarf ich dasselbe, nachdem es unter der Luftpumpe von adhärirender Feuchtigkeit befreit war, der Elementaranalyse. Ich gebe hier sub I. und II. die Analysen von Zinalin, welches von zwei verschiedenen Darstellungen herrührte.

I. a) 0,362 Grm. gaben 0,799 Kohlensäure = 60,221 p.C. Kohlenstoff und 0,1515 Wasser = 4,641 p.C. Wasserstoff.
b) 0,7405 Grm. Zinalin lieferten nach der Dumas'schen Methode der Stickstoffbestimmung 48 C.C. Stickstoff bei 0° C. und 760 Mm. Druck = 0,0605 Grm. = 8,170 p.C. Stickstoff.

II. a) 0,3495 Grm. Substanz gaben 0,7975 Grm. Kohlensäure, entsprechend 62,231 p.C. Kohlenstoff und 0,1550 Grm. Wasser, entsprechend 4,978 p.C. Wasserstoff.
b) 0,4510 Grm. gaben 1,034 CO_2 = 62,528 p.C. Kohlenstoff, und 0,2010 Grm. HO = 4,945 p.C. Wasserstoff.
c) 0,7260 Grm. lieferten nach der Dumas'schen Methode der Stickstoffbestimmung 42,7 C.C. Stickstoff bei 0° C. und 760 Mm. Druck = 0,0536 Grm. = 7,410 p.C. Stickstoff.

Hiernach berechnet sich die Formel $C_{40}H_{19}N_2O_{12}$*) wie folgende Zusammenstellung zeigt:

---

*) In einer vorläufigen Notiz (dies. Journ. 94, 128) ist irrthümlicherweise die Formel $C_{16}H_8NO_6$ angegeben.

	Berechnet.		Gefunden.				
			I.		II.		
			a.	b.	a.	b.	c.
C_{40}	240	62,6	60,221	—	62,231	62,528	—
H_{19}	19	4,9	4,641	—	4,978	4,945	—
N_2	28	7,4	—	8,170	—	—	7,410
O_{12}	96	25,1	—	—	—	—	—
	383	100,0					

(Die nicht unbedeutende Differenz im Kohlenstoffgehalt der Analyse I. a. schreibe ich einer unvollkommnen Verbrennung der kohlenstoffreichen Substanz zu.)

Die Umwandlung des Rosanilins in Zinalin lässt sich auf Grund obiger Analysen durch folgende Gleichung interpretiren:

$$\underset{\text{Rosanilin}}{C_{40}H_{19}N_3, H_2O_2} - H_2O_2 + 4.NO_3 = \underset{\text{Zinalin}}{C_{40}H_{19}N_2O_{12}} + 5N$$

und in der That findet reichliche Stickstoffentwickelung bei diesem Process statt.

Nachdem ich so die Einwirkung des Salpetrigsäuregases auf in Alkohol gelöstes Rosanilin studirt hatte, unterwarf ich die wässrige Lösung eines Rosanilinsalzes demselben Agens, um zu erforschen, welche Rolle die Gegenwart des Alkohols bei der Bildung des Zinalins spielt. Zu diesem Zwecke löste ich käufliches Fuchsin in Wasser auf, und leitete direct salpetrige Säure in die so erhaltene Flüssigkeit. Man beobachtet hierbei nichts weniger als prachtvolle Farbenerscheinungen, im Gegentheil, die rothe Farbe geht bald in ein unansehnliches Braun über. Ich bin der festen Ueberzeugung, dass schon der eine oder andere Chemiker gelegentlich Salpetrigsäuregas auf eine wässrige Fuchsinlösung influiren liess, allein eben der Eintritt dieser braunen Färbung, verbunden mit dem im Allgemeinen richtigen Grundsatz, dass Säuren die Lösungen des Fuchsins durch Bildung dreisäuriger Verbindungen entfärben, mag ihn bewogen haben, von einer näheren Untersuchung des braunen Endproductes abzusehen.

Es zeigt sich jedoch ein bedeutender Unterschied zwischen dem Verhalten der salpetrigen Säure und dem anderer Mineralsäuren dem Fuchsin gegenüber. Während die

durch die letzteren gebildeten dreisäurigen Verbindungen bei Zusatz von viel Wasser wieder in die einsäurigen Verbindungen übergehen, und so die rothe Farbe wieder hergestellt wird, ist diess bei der salpetrigen Säure nicht der Fall. Die mittelst letzterer erhaltene braune Farbe geht nämlich bei Zusatz von viel Wasser in Gelb über, ein Umstand, der mich nothwendig auf den Gedanken führte, dass der auf diese Weise erhaltene Farbstoff identisch sei mit dem Zinalin.

Ich wiederholte nun den Versuch mit reinem Rosanilin. Dasselbe wurde in verdünnter Essigsäure gelöst und in die schwach saure Flüssigkeit salpetrige Säure geleitet. Hierbei findet starkes Aufschäumen von in Menge entweichendem Stickstoff statt, die Flüssigkeit, die sich erwärmt, nimmt eine braune Farbe an, und schon nach einigen Minuten ist der Process beendigt. Im Verlaufe der Reaction scheidet sich ein Theil des gebildeten Farbstoffs in Gestalt einen braunen Pulvers ab. Wenn man nunmehr die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne bringt, so erhält man als Rückstand eine ocker- oder chocoladenfarbene Masse, welche sich allem Anschein nach nur in der Farbe von dem Zinalin unterscheidet. Ich bedaure, die Substanz nicht in zur Analyse geeigneter Reinheit erhalten zu haben, um so die Identität des braunen Farbstoffs mit dem Zinalin unzweifelhaft feststellen zu können. Uebrigens erhielt ich das Zinalin auch aus einer alkoholischen Lösung des Rosanilins in ähnlicher Farbe, wie aus der wässrigen Lösung, wenn ich die Einwirkung der salpetrigen Säure nicht bis zu Ende gehen liess.

Die bei der Entstehung des Zinalins in alkoholischer Lösung beobachteten Färbephänomene, die sich in der wässrigen Lösung eines Rosanilinsalzes nicht zeigen, halte ich nunmehr für secundäre Erscheinungen, hervorgerufen durch die gleichzeitige Bildung von Aldehyd. Lauth hat bekanntlich nachgewiesen, dass eine Lösung von Anilinroth bei Gegenwart einer freien Säure durch Aldehyd in Violet und Blau übergeführt wird, und von der hierauf folgenden *Bildung* von Grün, macht man bei der Fabrikation des *Anilingrüns* Gebrauch.

Ich habe mich nun in der That von der Richtigkeit dieser Ansicht überzeugt. Leitet man salpetrige Säure in die wässrige Lösung eines Rosanilinsalzes, und setzt eine kleine Menge eines Aldehyds zu, so treten vorübergehend, wenn auch nicht in der brillanten Weise wie bei einer alkoholischen Lösung die geschilderten Farbenwandlungen ein. Auch besitzt das Endproduct dieselbe röthliche Farbe wie das Zinalin.

Das Zinalin besitzt folgende Eigenschaften. Es schmilzt schon unter 100° C., bei höherer Temperatur stösst es eine Menge gelber Dämpfe aus, es entzündet sich plötzlich und verpufft mit schwachem Geräusch. Eine bedeutende Quantität leicht verbrennlicher Kohle bleibt zurück. Trocken destillirt liefert der Farbstoff reichliche Mengen gelber Dämpfe, die sich leicht verdichten, am oberen Theile des Destillationsapparates condensiren sich Oeltröpfchen, die später erstarren und einen auffallend an Lakritzen erinnernden Geruch besitzen. Zurück bleibt eine aufgeblähte Kohle.

In kaltem Wasser ist das Zinalin unlöslich, von heissem Wasser wird es in geringer Menge und mit rein gelber Farbe aufgenommen. Kocht man einen Ueberschuss von Zinalin längere Zeit mit Wasser, so löst sich ein kleiner Theil auf, während das ungelöste zu einer blättrigen durchsichtigen Masse zusammenschmilzt, die viel Aehnlichkeit mit Schellack besitzt. Alkohol löst den Farbstoff besonders beim Erwärmen leicht, viel bedeutender noch ist seine Löslichkeit in Aether. Auch Chloroform und Schwefelkohlenstoff nehmen das Zinalin auf, das sich beim Verdunsten des Lösungsmittels als durchsichtige schön gefärbte Masse ablagert. Concentrirte Säuren lösen den Farbstoff schon in der Kälte mit goldgelber Farbe, Zusatz von Wasser scheidet jedoch fast alles Gelöste in gelben Flocken wieder aus. Von concentrirten Alkalien wird das Zinalin mit brauner Farbe aufgenommen.

Das Zinalin besitzt die Eigenschaften eines wahren Farbstoffs. Es färbt Wolle und Seide schön gelb mit röthlichem Ton, doch lässt sich auch eine der Pikrinsäure *ähnelnde Nüance* erzielen. Die so gefärbten Zeuge halten

sich an der Luft fast unverändert, auch das Licht scheint wenig zu wirken. Bringt man ein Stück mit Zinalin gefärbter Seide in eine Ammoniakatmosphäre, so wird die Seide prachtvoll purpurroth; leider ist diese schöne Farbe sehr unbeständig, an der Luft wird in kurzer Zeit das ursprüngliche Gelb regenerirt. Ueberhaupt giebt das Verhalten der Aetzalkalien zum Zinalin ein gutes Erkennungsmittel für den neuen Farbstoff ab; ein Streifen Filtrirpapier in eine Lösung des Gelbs getaucht, und auf die Oeffnung einer Ammoniakflasche gelegt, nimmt bald eine fast dem Rosalin gleichende Färbung an, die beim Entfernen des Ammoniakbehälters allmählich, beim Eintauchen in Säuren sofort in Gelb übergeht. Aus der alkalischen Lösung wird der Farbstoff durch Säuren fast vollständig in leichten, auf der Oberfläche schwimmenden Flocken abgeschieden.

Das Zinalin ist ein ziemlich stabiler Körper; schwach oxydirende Agentien lassen es ganz unverändert; wird der Farbstoff in der Kälte mit Schwefelsäure behandelt und dann ein Stückchen chromsaures Kali hinzugebracht, so wird Chromsäure reducirt und die Lösung färbt sich grün. Mit wenig Schwefelsäure und etwas chlorsaurem Kali versetzt, verschwindet bei der heftigen Reaction die gelbe Farbe und geht in eine schwach grüne über.

Chlor entfärbt allmählich die alkoholische Lösung vollständig. Beim Kochen eines Gemisches von Mennige und Salpetersäure mit Zinalin verändert sich dieses nicht im mindesten, ebenso bringt selbst anhaltendes Sieden mit rauchender Salpetersäure keine Umwandlung hervor, wohl aber entfärbt sich die gelbe Lösung beim Kochen mit einem Gemische von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure.

Schweflige Säure lässt die alkoholische Lösung unverändert; Natriumamalgam in Stückchen zu dem in Wasser suspendirten Zinalin gebracht, löst in Folge der Bildung von Aetznatron den Farbstoff mit röthlicher Farbe auf, aus dieser Lösung wird das Zinalin durch Säuren unverändert gefällt. Mit Zink und Salzsäure behandelt geht das Gelb allmählich in ein reines Rosa über, das ganz dem einer

verdünnten Rosanilinlösung gleicht. Oxydationsmittel scheinen die rothe Farbe wieder in Gelb überzuführen.

Mit Jodäthyl auf 120° C. erhitzt erleidet der Farbstoff keine Veränderung, bei höherer Temperatur bleibt zwar die gelbe Farbe erhalten, allein es wird Jod in grosser Menge ausgeschieden. Jodwasserstoffsäure verhält sich ganz ähnlich, nur wird sie schon bei niederer Temperatur unter Ausscheidung von Jod zersetzt.

Mit Anilin im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf 150° C. erhitzt, sowie in einer Retorte mit aufsteigendem Halse Stunden lang gekocht, erleidet der neue Farbstoff keine bemerkenswerthe Umwandlung.

Das Zinalin scheint eher saurer als basischer Natur zu sein, da es sich in Alkalien reichlich löst und von Säuren aus diesen Lösungen ausgeschieden wird. Wiewohl ich durch Kupfervitriol und salpetersaures Quecksilberoxydul in einer Zinalinlösung Niederschläge erhielt, in denen sich die betreffenden Metalle nach dem Auswaschen mit Wasser nachweisen liessen, gelang es mir doch nicht, wohl charakterisirte, zur Analyse geeignete Verbindungen zu erhalten.

Es erschien mir schliesslich nicht uninteressant, die von Schönbein zuerst angegebene und von Goppelsröder bereits auf Anilinfarbstoffe angewandte Methode, Farbstoffe in Gemischen zu erkennen, auch auf das Zinalin auszudehnen. Bekanntlich besteht diese Analyse im Wesentlichen darin, einen Streifen Filtrirpapier in die Lösungen der Farbgemische zu tauchen, wobei sich dann gewöhnlich die einzelnen Componenten in scharf getrennten Schichten auf dem Papier ablagern. Vermischt man nun eine alkoholische Lösung von Anilinroth mit einer gleichen von Zinalin, so lassen sich keine getrennten Zonen wahrnehmen, Anilinroth und Zinalin besitzen also ein gleiches Wanderungsvermögen. Taucht man aber einen Streifen Filtrirpapier in die grüne Mischung, welche entsteht, wenn alkoholische Anilinblaulösung mit alkoholischer Zinalinlösung zusammengebracht wird, so lassen sich hier deutlich zwei Zonen unterscheiden, eine blaue, und über diesem Blau eine gelbe. Eine Mischung von Zinalin, und Anilingrün verhält sich in dieser Hinsicht *ganz so wie Rosalin* und Zinalin.

Herr Dr. Melde, Prof. der Physik in Marburg, beabsichtigt, nächstens das Verhalten des Zinalins im Spectralapparat auszumitteln, einem vorläufigen Versuche zufolge besitzt der Farbstoff ein ungewöhnlich grosses Absorptionsvermögen für violettes Licht.

3) Salpetrige Säure und Anilinblau.

Anilinblau in alkoholischer Lösung wird viel schwieriger angegriffen als Anilinroth. Nach längerer Zeit wird die Lösung unschön grün. Nimmt man jetzt eine Probe davon, löst sie in Wasser und setzt concentrirte Schwefelsäure zu, so bildet sich eine indigblaue Zone, da, wo die Schwefelsäure eintropfte, setzt man mehr von der concentrirten Schwefelsäure zu, so wird schliesslich die ganze Flüssigkeit blau. Sobald man aber zu dieser Flüssigkeit Ammoniak im Ueberschuss bringt, geht die Farbe durch Grün in ein reines klares Gelb über. Bei abermaligem Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und nachheriger Ammonzugabe wiederholt sich das Spiel.

Leitet man salpetrige Säure so lange in die Lösung des Blaus, bis sie gelb wird, so scheidet sich der grösste Theil des Farbstoffs pulverförmig aus. Dieses Pulver scheint identisch zu sein mit dem Zinalin, denn es wird von den Alkalien mit jener charakteristischen rothbraunen Farbe gelöst und durch Säuren wieder ausgeschieden, wobei die rothe Farbe sich in Gelb umwandelt.

Das in Wasser lösliche Anilinblau (*bleu soluble*), welches seit einiger Zeit im Handel vorkommt, zeigt ganz dasselbe Verhalten wie das gewöhnliche Anilinblau (*bleu de Lyon insoluble*).

4) Salpetrige Säure und Anilinviolet.

Diese Farbe, welche nach der Girard'schen Methode dargestellt, eine Mischung von Anilinroth und Anilinblau, verhält sich wie Rosanilin unter denselben Umständen; erfordert jedoch, wie diess beim Blau angegeben, längere Zeit, bis die Reaction beendigt ist.

5) Salpetrige Säure und Dahliablau.

Eine alkoholische Lösung von Dahliablau (Hofmann's Aethylviolet) färbt sich schon nach kurzer Zeit rein blau und bald darauf prachtvoll braun. Diese braune Farbe geht allmählich in eine gelbe über, wobei derselbe Farbstoff, wie aus Rosanilin, der Reaction nach entsteht. Leitet man salpetrige Säure bis zum starken Ueberschuss ein, so scheidet sich der Farbstoff als zusammenhängende Masse auf der Oberfläche ab, während die schwachgelb gefärbte Flüssigkeit durch die überschüssige Säure eine grüne Nüance annimmt, jedoch kommt die gelbe Farbe schon nach einigem Stehen wieder zum Vorschein. Die von der Flüssigkeit abgenommene Masse nimmt nach dem Trocknen und Pulvern ganz dieselbe Farbe an, wie das aus einer Lösung von Rosanilin gewonnene Zinalin, auch gegen Säuren und Alkalien zeigt sie das Verhalten dieses Körpers.

6) Salpetrige Säure und Anilingrün.

Man beobachtet folgendes: Im Anfang wird die Lösung farblos und trübt sich von ausgeschiedenem Schwefel, dann färbt sie sich schwach rosa, um nach einiger Zeit von Neuem Grün zu bilden, ein Grün, welches jedoch schon dem Aussehen nach von dem ursprünglichen Grün verschieden ist. Durch Ammoniak wird diese grüne Lösung gelblich, fast farblos, während das eigentliche Anilingrün bei Behandlung mit ebendemselben Reagens unverändert bleibt. Die grüne Farbe, welche durch Einwirkung der salpetrigen Säure entsteht, färbt nur schmutzig.

Leitet man aber salpetrige Säure im Ueberschuss ein, so bildet sich auch hier der gelbe Farbstoff. Am besten lässt sich diess bei dem Anilingrün wahrnehmen, welches *en pâte* oder *en poudre* im Handel vorkommt. Man macht davon eine Auflösung in Alkohol und leitet das Gas hinein.

7) Salpetrige Säure und Anilinbraun.

Zur Darstellung des Anilinbrauns verfuhr ich folgendermaassen: In einer kleinen Retorte wurde 1 Grm. Anilin*blau mit 4 Grm.* chlorwasserstoffsaurem Anilin zusammen-

gemischt und in einem Sandbad der aufsteigenden Destillation unterworfen, damit das bei dieser Operation in reichlicher Menge verflüchtigte Anilin stets wieder zurückfliesst. Die Temperatur wird rasch auf 200° C. erhöht. Hierbei geräth die Masse in heftiges Sieden, und jeder Tropfen des zurückfliessenden Anilins bewirkt eine mit starkem Geräusch verbundene Reaction, wobei sich an der getroffenen Stelle die noch blaue Farbe schön bräunt. Ist die braune Farbe in genügender Intensität zum Vorschein gekommen, so wird nun das überschüssige Anilin abdestillirt, und so lange erhitzt, bis sich gelbe Dämpfe im Innern der Retorte zeigen. Diese gelben Dämpfe sind nämlich das Zeichen einer beginnenden Zersetzung. Erhitzt man jetzt noch weiter, so verdichten sich im Bauch und Hals der Retorte eine Menge gelber Krystalle, denen noch ölige Zersetzungsproducte anhaften, während eine aufgeblähte Kohle im Rückstande bleibt. Die gelben Krystalle sind in Wasser mit gelber Farbe löslich, und diese Lösung reagirt stark sauer, was von freier Salzsäure herrührt, da salpetersaures Silberoxyd einen starken Niederschlag von Chlorsilber giebt. Durch Ammoniak wird die gelbe Lösung farblos, Säuren stellen das Gelb wieder her. Vermuthlich sind diese Krystalle die chlorwasserstoffsaure Verbindung einer neuen Basis.

Das auf die oben angegebene Weise erhaltene Braun wurde zum Theil in Alkohol, zum Theil in Wasser gelöst und in beide Lösungen salpetrige Säure geleitet. Auch hier wurde dieselbe heftig, und wie in den vorhergehenden Fällen unter reichlicher Stickstoffentwickelung absorbirt, und schliesslich stellte sich in beiden Lösungen eine gelbe Farbe von den Reactionen des Zinalins ein.

Fassen wir die Hauptresultate dieser Arbeit noch einmal kurz zusammen, so ergiebt sich folgendes:

I. Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin und auf Anilinfarben in wässriger oder alkoholischer Lösung entsteht als Endproduct ohne Ausnahme ein gelber Farbstoff; die salpetrige Säure scheint sonach ein vortreffliches Erkennungsmittel für Anilinfarben zu sein.

II. Der aus Anilin entstehende gelbe Farbstoff ist verschieden von dem aus den Lösungen der Anilinfarben resultirenden, da er gerade die entgegengesetzten Reactionen zeigt. Während nämlich das Zinalin, das aus Anilinfarben entstehende Gelb, durch Alkalien geröthet und durch Säuren wieder gelb gefärbt wird, führen umgekehrt Säuren den Mène'schen Farbstoff in Roth über, und dieses Roth wird bei Zusatz von Alkalien gelb.

III. Der in den Lösungen der Anilinfarben durch Einwirkung von Salpetrigsäuregas als Endproduct gebildete gelbe Farbstoff ist für alle Anilinfarben, der Reaction nach, derselbe Körper, nämlich das Zinalin. Das aus Rosanilin erhaltene Zinalin wurde untersucht, und die Formel: $C_{40}H_{19}N_2O_{12}$ als der einfachste Ausdruck für die ermittelte Zusammensetzung befunden.

Diese Arbeiten sind im Laboratorium des Herrn Prof. Kolbe in Marburg ausgeführt worden.

LXXIV.

Reduction der Nitroverbindungen.

Unter den bis jetzt bekannten Mitteln zur Reduction organischer Verbindungen hat E. J. Mills die Jodwasserstoffsäure auf einige Nitroverbindungen in Anwendung gebracht und dabei folgende Resultate erhalten (Journ. Chem. Soc. [2] **2**, 153.):

1) Das Chlorpikrin, aus welchem Geisse nach Béchamp's Versuchen Methylamin erhielt, lieferte mit rauchender Säure nur jodwasserstoffsaures Ammoniak und die Zersetzung war also nach der Gleichung $C_2(NO_4)Cl_3 + 6HJ = NH_3 + C_2O_4 + 3HCl + 6J$ verlaufen.

2) Das Binitromethylen (Marignac's Oel) begann bei 60° C. mit der Jodwasserstoffsäure von 1,58 spec. Gew. sich zu zersetzen und entwickelte bei 94° ein Gasgemenge von Kohlensäure, Stickoxyd und Stickoxydul, von denen letzteres augenscheinlich erst nachträglich durch partiale

Desoxydation des Stickstoffs entstanden ist. In der Flüssigkeit fand sich Ammoniak vor.

3) Das Binitrooctylen, bereitet durch Behandlung des aus dem Caprylalkohol mittelst Chlorzink gewonnenen Caprylens mit Schwefel-Salpetersäure, schwärzte sich beim Vermischen mit Jodwasserstoffsäure von 1,5 spec. Gew. sofort und zerfiel in Octylen und Ammoniak schon unter 100° C.: $C_{16}H_{14}(NO_4)_2 + 16HJ = C_{16}H_{16} + 2NH_3 + 8\dot{H} + 16J$.

4) Trinitroglycerin zersetzt sich weit unter 90° C. sehr schnell in Glycerin, Stickoxyd und Wasser, kein Ammoniak war zu bemerken. Diess geschieht nach der Gleichung: $C_6H_5(NO_4)_3O_6 + 9HJ = C_6H_8O_6 + 6\dot{H} + 3\dot{N} + 9J$. Die Jodwasserstoffsäure hatte 1,50 spec. Gew.

5) Nitrobenzol giebt bei 104° C. jodwasserstoffsaures Anilin ohne Spur von Ammoniak. Die Jodwasserstoffsäure hatte 1,44 spec. Gew.

6) Hexnitromannit wird durch rauchende Jodwasserstoffsäure sogleich angegriffen, salpetrige Dämpfe entweichen und die Lösung enthält regenerirten Mannit, ohne Ammoniak aber mit Beimischung eines bei 100° sich bräunenden Körpers.

7) Sowohl α- als β-Nitranilin lieferten beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure verschiedener Stärke glänzende jodwasserstoffsaure Salze (ohne Zweifel Phenylendiamine) von denen das des α-Nitranilins sich sehr leicht, das des β-Nitranilins nur sehr wenig in Jodwasserstoffsäure lösen. In derselben Säure wird β-Nitranilin schwieriger als α-Nitranilin angegriffen.

Zufolge der erwähnten Reactionen meint der Verf., dass es zweierlei Arten Nitryl (NO_4) gebe, von denen das eine bei der Reduction in Amid, das andre in Stickoxyd (Nitrosyl) übergehe. Im Chlorpikrin, Binitrocaprylen, Nitrobenzol und den Nitranilinen ist das erstere vorhanden, in Marignac's Oel beide, in Trinitroglycerin und Hexnitromannit nur das letztere. Aus dieser Annahme lassen sich dann die isomeren Binitrophenyle Fittig's und wahrscheinlich andre Erscheinungen erklären.

LXXV.

Ueber Hexylverbindungen.

Im weiteren Verlauf ihrer Untersuchungen (vergl. dies. Journ. **89**, 428.) theilen Wanklyn und Erlenmeyer die Beobachtungen über mehrere aus dem Mannit bereitete β-Hexylverbindungen mit. (Journ. Chem. Soc. [2] **2**, 190.)

Die Verf. stellten aus Mannit mittelst Jod und Phosphor mehrere Pfunde β-Hexyljodür, $C_{12}H_{13}J$, dar und aus diesem den Alkohol und die andern Verbindungen.

β-*Hexylchlorid*, $C_{12}H_{13}Cl$, durch Behandlung des mit trocknem Salzsäuregas gesättigten und bei 100° in zugeschmolzener Röhre erhitzten Alkohols dargestellt, siedet zwischen 120 und 130° C. und zersetzt sich mit weingeistiger Kalilösung in Hexylen.

β-*Essigsaurer Hexyläther* $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$ liess sich nur durch Hexylschwefelsäure, welche aus Hexylen und Schwefelsäure dargestellt wurde, und Zusatz vom 8—10fachen Volum Eisessig bereiten. Die Destillation lieferte es als einen sehr beständigen Körper, der in zugeschmolzenen Röhren 200 bis 220° C. ohne Zersetzung verträgt. Er siedet bei 155—157° (corrigirt) bei 787 Millim. Druck, hat 0,8778 spec. Gew. bei 0° und 0,8310 bei 50° C., ist unlöslich in Wasser, riecht nicht wie sonst die essigsauren Aetherarten und wird durch alkoholische Kalilösung bei 100° in essigsaures Kali und β-Hexylalkohol zerlegt.

Hexyläther-Natron $\beta C_{12}H_{13}NaO_2$, aus dem Alkohol und Natrium bereitet, verbindet sich mit dem β-essigsauren Hexyläther und diese Verbindung zerlegt sich mit Wasser in β-Hexylalkohol und essigsaures Natron, ohne dass dabei Hexylen oder β-Hexyläther entstehen.

β-*Hexylmercaptan* $\left.\begin{matrix}\beta C_{12}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}S_2$ bildet sich sehr leicht durch Reaction von Hexyljodid auf Kaliumsulfhydrat. Es ist unlöslich in Wasser, riecht übel, verbindet sich heftig mit Quecksilberoxyd, siedet bei etwa 142° C. (Bar. 760 Mm.) und hat spec. Gew. = 0,8856 bei 0° C. Auch mit Kali

in Stücken oder in concentrirter Lösung verbindet es sich unter Wärmeentwickelung und es hat keine Neigung in Hexylen zu zerfallen. — Mit Natrium bildet es eine weisse Verbindung.

Das Hexylmercaptid $Hg\begin{Bmatrix}C_{12}H_{13}\\C_{12}H_{13}\end{Bmatrix}S_4$ ist bei 0° flüssig, unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Aether und von 1,6502 spec. Gew. bei 0° C.

LXXVI.

Vierbasig kohlensaurer Aether.

Da die Einwirkung des Natriums auf weingeistige Lösung von Chloroform, das von Williamson zuerst beschriebene basisch ameisensaure Aethyloxyd liefert, so hat H. Bassett dieselbe Methode auch zur Erzeugung anderer basischer Aetherarten zu benutzen versucht. Aber nur das Chlorpikrin war geeignet, wohl umschriebene Resultate zu geben. (Journ. Chem. Soc. [2] **2**, 198.), und zwar lieferte es vierbasig kohlensaures Aethyloxyd.

Es wurden 40 Grm. Chlorpikrin mit 10 Unzen absolutem Alkohol in einer mit aufrechtem Kühler versehenen Flasche allmählich mit 24 Grm. Natrium versetzt und während der ganzen Zeit im Sieden erhalten. Schliesslich destillirte man den Weingeist ab und behandelte den Rückstand mit Wasser, wobei ein Oel oben auf schwamm. Das Wasser enthielt Chlornatrium, salpetrigsaures Natron und ein wenig kohlensaures Natron, letzteres wohl infolge secundärer Zersetzung. Mit dem sich entwickelnden Wasserstoff geht etwas Ammoniak über und der abdestillirte Alkohol enthält ein wenig Aether, beide ebenfalls Producte secundärer Zersetzung.

Das vom Wasser abgehobene und über Chlorcalcium getrocknete Oel wurde fractionirt und gab ein farbloses Oel von 0,925 spec. Gew., welches bei 158—159° kochte, einen eigenthümlich aromatischen Geruch besass und aus $(C_4H_5)_4C_2O_8$ bestand. Dampfdichte 6,8 (berechnet 6,85).

Mit weingeistigem Kali lieferte der Aether kohlensaures Kali, mit Natrium geglüht weder Stickstoff noch Chlor.

Beim Behandeln desselben (10 Grm.) mit wasserfreier Borsäure (8 Grm.) destillirte gewöhnlicher kohlensaurer Aether bei 124—126° über.

Die Entstehung und Zersetzung des einbasigen kohlensauren Aethers erklärt sich demnach so:

$$\underset{\text{Chlorpikrin}}{C_2(NO_4)Cl_3} + 4\left(\begin{matrix}C_4H_5\\Na\end{matrix}\right\}O_2\Big) = 3NaCl + \dot{N}a\ddot{N} + C_2(C_4H_5)_4O_8$$

$$C_2(C_4H_5)_4O_8 + 4\ddot{B} = (C_4H_5)_2C_2O_6 + (C_4H_5)_2B_4O_{14}.$$

Wahrscheinlich wird sich das dem Williamson'schen dreibasischen Ameisenäther entsprechende dreibasisch essigsaure Aethyloxyd aus Malaguti's zweifach gechlortem Aether, $C_4H_3Cl_2O$, nach folgender Gleichung darstellen lassen:

$$C_8H_6Cl_4O_2 + 4C_4H_5NaO_2 = 4NaCl + \underset{\text{Essigäther.}}{C_8H_8O_4} + (C_4H_5)_3C_4H_3O_6.$$

Die anomale Zunahme des Eisessigs im spec. Gew. bei Zusatz von einer gewissen Menge Wasser erklärt sich vielleicht ebenfalls durch die Tendenz zur Bildung eines analogen Hydrats, dessen Zusammensetzung $C_4H_4O_4 + 2\dot{H} = \begin{matrix}C_4H_3\\H_3\end{matrix}\}O_6$ ist.

Der gewöhnliche und dreibasische Ameisenäther stehen in einer bemerkenswerthen Beziehung zu den Glyceriden und deren Aethern: dem einfachen Ameisenäther $\begin{matrix}C_2H\\C_4H_5\end{matrix}\}O_4$ entspricht der Glycerinäther (Monäthylin) $\begin{matrix}C_6H_5\\C_4H_5\end{matrix}\}O_4$, dem dreibasischen Ameisenäther $\begin{matrix}C_2H\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\}O_6$ entspricht das Triäthylin $\begin{matrix}C_6H_5\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\}O_6$.

Es scheint demnach zwei verschiedene Reihen isomerer Körper zu geben, von denen die eine sich von den dreiatomigen Alkoholen, die andere von den fetten Säuren ableitet. Und es würde wissenswerth sein, ob wasserfreie *Borsäure aus den* Glyceriden direct die von Reboul be-

schriebenen (s. dies. Journ. **83**, 253) Glycerinäther erzeugt.

Die bestuntersuchten Salze einiger von Alkoholen abstammenden Säuren geben zu erkennen, dass man die letzteren eintheilen kann in solche, deren normale Basicität geringer ist als ihre Atomicität und in solche, bei denen sie die gleiche ist. Als Beispiele dienen die zweibasig milchsauren, die basisch äpfelsauren Salze von Kupfer und Zink mit 3 Atomen Metall, einige basisch weinsaure und citronensaure Kupfersalze mit 4 Atomen Metall und das zuckersaure Bleioxyd mit 6 Atomen Metall.

In den meisten basischen Salzen der zweiten Klasse ist die Anzahl der Atome des Metalloxyds grösser als die Zahl der Wasseratome, von denen der ursprüngliche Alkohol sich ableitet, und trifft zusammen mit der Atomicität des Alkoholradicals, wenn dieses durch Austritt von Wasserstoff verändert wird.

LXXVII.

Neue Bildungsweise der Malonsäure und Bernsteinsäure.

Mit Hülfe der Chloressigsäure ist es Hugo Müller gelungen, Malon- und Bernsteinsäure darzustellen und das Verfahren, durch welches die Darstellung bewerkstelligt wurde, eröffnet einen neuen Weg, für die Gewinnung einer Anzahl homologer Säuren aus der Reihe der Oxalsäure (Journ. Chem. Soc. [2.] **2**, 109).

Zunächst ersetzte der Verf. das Chlor in der Chloressigsäure durch Cyan, indem er den in Alkohol gelösten chloressigsauren Aether mit etwas mehr als 1 Aeq. krystallisirten Cyankaliums kochte, die rothe Lösung von ausgeschiedenem Chlorkalium abfiltrirte und das Filtrat destillirte. Bei etwa 200° ging das cyanessigsaure Aethyloxyd als ölige, geruchlose, süsse Flüssigkeit über, welche mit Kalilauge gekocht Ammoniak entwickelte und dann die neue Säure enthielt. Diese wurde mittelst Kupfervitriol ausgefällt, der

grüne Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die wässrige Lösung verdampft. Es schieden sich schöne Krystalle aus, welche die Eigenschaften der von Dessaignes entdeckten Malonsäure besassen. Inzwischen behält sich der Verf. vor zu entscheiden, ob sie auch wirklich mit der Malonsäure identisch sind.

Die Umwandlung der Cyanessigsäure findet unter Mitwirkung des Wassers statt nach der Gleichung

$$C_4H_3(Cy)O_4 + 4\dot{H} = C_6H_4O_8 + NH_3.$$

In gleicher Weise zersetzte der Verf. die aus dem Chlorlactyl dargestellte Chlorpropionsäure und erhielt dabei eine krystallinische Säure, deren Dämpfe die erstickenden Wirkungen der Bernsteinsäure besassen. Es ist hier eine analoge Zersetzungsweise vorhanden

$$C_6H_5(Cy)O_4 + 4\dot{H} = C_8H_6O_8 + NH_3.$$

Da bekanntlich aus Cyanäthylen und Wasser ebenfalls Bernsteinsäure entsteht ($C_4H_4Cy_2 + 8\dot{H} = C_8H_6O_8 + 2NH_3$) so ist es wohl wahrscheinlich, dass in letzterer Zersetzungsweise die erste Phase in der Bildung von Cyanpropionsäure besteht.

Es liefert demnach die Einführung des Cyans in die Zusammensetzung der homologen Säure aus der Reihe der Essigsäure ein Mittel zur Bereitung neuer homologer Säuren die sich durch ein Plus oder Minus von C_2O_4 von einander unterscheiden.

LXXVIII.

Bimethylacetal, ein Bestandtheil des Holzgeistes.

Die bisher von Gmelin, Weidmann und Schweizer und Völckel angewandten Methoden, um die mannigfaltigen Bestandtheile des Holzgeistes zu isoliren, waren mehr oder weniger unvollkommen. Deshalb hat W. Dancer ein anderes Verfahren eingeschlagen und dabei auch das Bimethylacetal als Bestandtheil gefunden (Journ. Chem. Soc. *[2.] 2, 222).*

Roher über Aetzkalk gut getrockneter Holzgeist wurde eine Zeit lang mit concentrirter Natronlauge im Destillirapparat mit aufrechtstehendem Kühler behandelt, um das essigsaure Methyloxyd zu zersetzen, was indess nicht völlig gelang. Das nachher aufgefangene Destillat wurde mit Chlorcalcium zur Bindung des Methylalkohol und hierauf mit zweifach-schwefligsaurem Natron zur Bindung des Acetons behandelt, die übrigbleibende Flüssigkeit aber von Neuem mit Natronlauge erhitzt, um den Rest essigsaures Methyloxyd zu zerstören. Als hierauf das Destillat nochmals mit Chlorcalcium in Berührung gelassen und dann destillirt war, wirkten weder Kalilauge noch Chlorcalcium auf das Uebergegangene weiter ein, und die so gewonnene Flüssigkeit kochte zwischen 55 und 70°. Als man Natrium in sie einlegte entwickelte sich Wasserstoff und das Metall bräunte sich. Schliesslich resultirte nach einigen Destillationen über Natrium eine Flüssigkeit von 63—64°C. Kochpunkt, acetalähnlichem Geruch, der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_4$, spec. Gew. = 0,8787 bei 0°, 0,8503 bei 22° und 0,8476 bei 25° C., und der Dampfdichte 3,165 (berechnet 3,114).

Die Zusammensetzung ist zu deuten als Bimethylacetal, $\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ (C_2H_3)_2 \end{matrix}\right\}O_4$, eine Verbindung, die bekanntlich Würtz zuerst auf anderem Wege darstellte (s. dies. Journ. **69**, 113) und die völlig identisch ist mit der auf obige Weise gewonnenen. Der Kochpunkt, den Kekulé und Limpricht in ihren Lehrbüchern dafür angeben, ist durch einen Druckfehler in Liebig's Annalen auf 55° gesetzt, während Würtz selbst 65° angiebt.

Der Gehalt des rohen Holzgeistes an Bimethylacetal ist schwankend, einige Proben enthielten im Liter 20, andere nur 10 Grm.

Darnach ist der rohe Holzgeist ein Gemenge von Methylalkohol, Aceton, essigsaurem Holzäther und Bimethylacetal, das bisher angenommene Lignon oder Xylit aber existirt nicht.

LXXIX.

Ueber die Toluide und ihre Homologen.

Von

A. Riche und **P. Berard.**

(Compt. rend. t. 57, p. 54.)

Während die Klasse der Amide ziemlich gut untersucht ist, weiss man von den Aniliden und besonders von den Toluiden und ihren Homologen bis jetzt nur wenig. Wir haben namentlich die Toluide zum Gegenstand einer grössern Arbeit gemacht, von der wir glauben, dass sie für die Fabrikanten von besonderem Interesse sein wird.

Wie bekannt ist, wird das Anilin durch Reduction aus Nitrobenzin und nachherige Rectification dargestellt. Dabei hat man nun in einigen Fabriken beobachtet, dass gewisse, übrigens sehr geschätzte und unter dem Namen englisches Benzin bekannte Steinkohlenöle gegen Ende der zweiten Destillation einen dicken Brei geben, der sich nicht zur Gewinnung von Farbstoffen eignet. Dieser Brei besteht aus einem Gemenge verschiedener Oele und einem festen Körper, den wir im Nachfolgenden näher beschreiben werden. Um ihn abzuscheiden, bringt man den Brei während mehrer Tage auf poröse Ziegelsteine, und presst dann unter einer starken Presse aus. Dadurch wird ein klebriges Oel abgeschieden, während ein gelblicher Presskuchen zurückbleibt, den man mit sehr viel kochendem Wasser behandelt. Die durch wollene Tücher geseihte Flüssigkeit setzt alsdann beim Erkalten weisse Nadeln ab, die noch mit Oel bedeckt sind, von dem sie aber durch eine zweite Krystallisation aus siedendem Wasser und dann aus Alkohol von 36° befreit werden können.

Dieser Körper krystallisirt gewöhnlich in langen schönen weissen Nadeln, ist ziemlich löslich in kochendem, kaum merklich in kaltem Wasser, sehr löslich in kochendem Alkohol, weniger löslich in Aether. Er schmilzt bei 145° und stösst *bei dieser* Temperatur schon weisse sehr scharfe *Dämpfe aus, die sich* an den kalten Theilen des Gefässes

in Form von Nadeln ansetzen. Auch die geschmolzene Masse erstarrt krystallinisch. Er siedet noch nicht bei 305° (Grenze unseres Thermometers), destillirt aber bei 350° mit Heftigkeit unter Zurücklassung eines geringen kohligen Rückstandes. Die Dampfdichte wurde (in Quecksilberdampf bestimmt) gleich 5,32 gefunden. Die Analyse gab:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.	
C	72,13	72,71	72,37	72,57	C_{18}	72,48
H	7,97	8,25	7,58	7,57	H_{11}	7,31
N	9,79	9,33	9,35	—	N	9,39
O	—	—	—	—	O_2	10,82
						100,00

Nach der Formel $C_{18}H_{11}NO_2 = 4$ Vol. berechnet sich die Dampfdichte zu 5,17; denn $\frac{149\,(Aeq.)\,.\,0{,}069}{2} = 5{,}17.$

Da bei dieser Fabrikation Aceton entsteht, so könnte man vermuthen, dass die rationelle Formel des Körpers folgende ist:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ (C_4H_3O_2) \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}N.$$

Wir bemühten uns aber vergebens Anilin daraus darzustellen; im Gegentheil der Körper lieferte bei verschiedenen Reactionen Essigsäure und Toluidin, so dass man ihn als Toluidin-Acetamid oder *Aceto-Toluid* ansehen muss. Und in der That

$$C_{18}H_{11}NO_2 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ (C_4H_3O_2) \\ H \end{matrix}\right\}N.$$

Wenn man die Dämpfe dieses Körpers durch ein dunkelrothglühendes Porcellanrohr gehen lässt, so erhält man eine braune, feste Masse, die ausser unveränderter Substanz ein Gemenge von Toluidin und Harz enthält.

Durch Kochen mit Kalilauge wird der Körper nur langsam verändert, aber über schmelzendes Kali rasch abdestillirt verwandelt er sich in Essigsäure und Toluidin, ohne dass die geringste Färbung der Masse eintritt. Das erhaltene Toluidin stimmte in allen Eigenschaften mit gewöhnlichem Toluidin überein; das Kali gab nach Absättigung mit Kohlensäure an Alkohol nur essigsaures Kali ab.

Das Aceto-Toluid erhitzt sich mit Chlor und Brom

unter Entwickelung der entstehenden Wasserstoffsäure und Bildung einer klebrigen älterem Terpentin ähnlichen Masse. Salpetersäure von mittlerer Concentration greift dasselbe heftig an unter Entwickelung rother Dämpfe, und Wasser fällt dann daraus ein gelbes in Alkalien lösliches Harz. Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure lösen das Toluid selbst in der Kälte in grosser Menge, Wasser fällt es aber unverändert wieder aus. Beim Erhitzen mit Phosphorsäure entwickeln sich weisse Dämpfe und es bleibt ein sehr reichlicher kohliger Rückstand. Die überdestillirte Flüssigkeit giebt bei Rectification Phosphoroxychlorür und eine gelbe Flüssigkeit, die sich mit Wasser zersetzt unter Fällung einer weissen dem ursprünglichen Toluid ähnlichen Substanz.

Ueberschüssiges Jodäthyl löst das Aceto-Toluid bei 100° in verschlossenen Röhren nur auf; erhitzt man beide Substanzen aber während 15—20 Stunden auf 180°, so bildet sich eine braune sehr saure Flüssigkeit. Destillirt man das Jodäthyl im Wasserbade ab, so bleibt eine braune Flüssigkeit, die mit Kali destillirt ein bernsteingelbes Oel giebt, das Diäthyltoluidin (bei 230° siedend) und höher siedende Producte enthält. An das Kali gebunden findet man Jodwasserstoffsäure und Essigsäure.

Auch die Synthese dieses Körpers ist uns gelungen. Wir haben ein Gemenge gleicher Aequivalente Essigsäure und Toluidin fractionirt destillirt, und als fünftes und letztes Product einen in der Vorlage erstarrenden Körper erhalten. Derselbe war ein Gemenge von Toluidin mit Aceto-Toluidin. denn er schmolz bei 70—80° und gab bei Behandlung mit angesäuertem Wasser an dieses Toluidin ab unter Zurücklassung von bei 145° schmelzendem weissen Aceto-Toluidin.

Wir machten denselben Versuch auch mit Anilin, welches aus Indigo bereitet worden war, und erhielten, wie zu erwarten war, ein Gemenge von Anilin und Acetanilid. Die Verluste, welche die Fabrikanten von Anilinfarbstoffen in Folge der Bildung dieses Acetanilids erleiden, könnten hiernach vermieden werden, wenn man bei der Rectification *etwas gelöschten Kalk* oder Aetznatron zufügte, wodurch

die Essigsäure gebunden wird. (Vergl. die Angaben Williams', dies. Journ. **93**, 80.)

LXXX.

Ueber die Xylochlörinsäure.

Von

Fordos.

(Compt. rend. t. 57, p. 50.)

Todtes und bereits in Verwesung begriffenes Holz zeigt oft im Innern eine eigenthümliche, manchmal sehr intensive grüne Färbung, welche durch eine Substanz hervorgebracht wird, die den Charakter einer Säure hat. Ich werde sie deshalb von ξυλον, Holz, und χλοερὸς, grün, *Xylochlörinsäure* nennen.

Man gewinnt dieselbe auf folgende Weise: Das zerstückelte Holz wird wiederholt mit Chloroform ausgezogen, und die grüne Lösung zur Entfernung von etwas Kalk mit angesäuertem Wasser geschüttelt, wodurch sie bläulichgrün, ja selbst grünlichblau wird. Nach dem Abheben der Lösung vom sauren Wasser und Zusatz von reinem Wasser destillirt man das Chloroform ab, wobei der Farbstoff im rückständigen Wasser suspendirt bleibt. Man wäscht ihn alsdann auf einem Filter mit Alkohol, wodurch ihm eine sehr kleine Menge einer rothen Substanz entzogen wird, die hauptsächlich in dem ersten Auszuge des grünen Holzes mit Chloroform enthalten ist. Der Alkohol löst aber neben dieser rothen, auch etwas von der grünen Substanz. Zur Gewinnung der rothen Substanz überlässt man den alkoholischen Auszug der freiwilligen Verdunstung, behandelt den Rückstand mit Aether, wodurch ein wenig einer braunen Substanz gelöst wird und darauf mit 95 gräd. Alkohol, worin sich die rothe Substanz löst und nach dem Verdunsten des Alkohols rein zurückbleibt.

Der grüne Farbstoff ist fest, amorph, in Masse gesehen dunkelgrün, ins Bläuliche spielend mit kupferrothem Reflex,

in dünner Schicht, wie er beim Verdunsten der Lösung in Chloroform zurückbleibt, halbdurchsichtig, schön blaugrün mit röthlichem Reflex. Er ist unlöslich in Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin; unlöslich oder kaum löslich in Alkohol; löslich in Chloroform und krystallisirbarer Essigsäure. Durch Mineralsäuren, selbst concentrirte, scheint er nicht verändert zu werden; er löst sich mit grüner Farbe in Schwefelsäure und Salpetersäure und wird durch Wasser aus diesen Lösungen gefällt. Alkalien ertheilen demselben eine gelblichgrüne Färbung und verbinden sich damit. Schüttelt man die Lösung in Chloroform mit ammoniakalischem Wasser, so wird derselben der Farbstoff entzogen und es bildet sich eine in Wasser und Chloroform unlösliche gelblich grüne Verbindung mit Ammoniak, aus der durch Säuren die grüne in Chloroform lösliche Substanz wieder abgeschieden werden kann. Wie Ammoniak verhalten sich auch die Lösungen von Kali, Kalk, kohlensaurem Natron, zweifach-kohlensaurem Kali, basisch-essigsaurem Bleioxyd. Setzt man der Lösung der grünen Substanz in Chloroform eine genügende Menge Chlorwasser zu, so wird sie in eine gelbe Materie umgewandelt, die sich in Chloroform löst und beim Schütteln dieser Lösung mit Ammoniak in einen rothen in Wasser und Chloroform unlöslichen Körper übergeführt wird.

Neben der grünen Substanz ist in dem Holze eine sehr geringe Menge einer rothen Substanz enthalten, die ziemlich veränderlich ist, sich nicht löst in Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin, aber löslich ist in Chloroform und Alkohol, und wie schon erwähnt, durch letzteren von der grünen Substanz getrennt werden kann. Sie bildet mit Ammoniak eine dunkelgrüne in Wasser und Chloroform unlösliche Verbindung, aus der durch Säuren die ursprüngliche rothe Substanz wieder abgeschieden werden kann.

Was den Ursprung der beiden Substanzen anlangt, so glaube ich, dass die grüne Substanz, welche man in allen Theilen des Holzes gleichmässig vertheilt findet, durch eine eigenthümliche Umänderung der in den Säften des Holzes enthaltenen *adstringirenden* Substanzen entstehe, die bei *beginnender Fäulniss* eintritt. Die mikroskopische Unter-

suchung zeigte entschieden die Abwesenheit von Insekten oder Kryptogamen, und der erfolglose Versuch, die grüne Xylochlörinsäure ähnlich zu spalten, wie diess Frémy mit dem Chlorophyll gelungen ist, beweist ferner, dass die neue Säure auch mit diesem Farbstoff nicht identisch ist.

Die rothe Substanz hat viele Aehnlichkeit mit dem sogen. Cyanin oder Paracarthamin, unterscheidet sich aber doch durch einige Eigenschaften von diesem. Ich hatte für eine genauere Untersuchung nicht genügendes Material, glaube aber, es sei nicht unmöglich, dass die grüne und die rothe Substanz denselben Ursprung haben.

LXXXI.

Ueber die Synthese der Ameisensäure.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. 59, p. 616.)

An den organischen Körpern finden wir öfters Eigenschaften, die so verschieden von denen sind, welche wir an den mineralischen Substanzen zu treffen gewohnt sind, dass es auf den ersten Blick unmöglich erscheint, sie durch normale Wirkung der Affinitäten zu erklären. Gerade die Existenz dieser Eigenschaften an den natürlichen organischen Körpern hat ja zur Annahme einer Lebenskraft geführt, welche bei ihrer Bildung mitwirken soll. Die Ameisensäure ist ein recht geeignetes Beispiel für das Gesagte.

Wenn man 1 Aeq. (46 Theile) dieser Säure verbrennt, indem man sie in Wasser und Kohlensäure überführt, so werden dabei 96 Wärmeeinheiten erzeugt*). Nun enthält

*) Nach Versuchen von Favre und Silbermann. Dieselben geben auch noch eine andere Zahl (88), welche sie mit Hülfe einer empirischen Curve ableiteten, die sie für die Reihe der Säuren construirten. Ich ziehe aber die erste durch Versuche gewonnene Zahl vor, weil mir verschiedene hier nicht zu erörtende Gründe gegen *die Richtigkeit* der Curve in ihrem Anfange, also gerade für die *Ameisensäure* als erstes Glied der Reihe zu sprechen scheinen.

die Ameisensäure bekanntlich die Elemente des Kohlenoxyds und des Wassers: $C_2H_2O_4 = C_2O_2 + H_2O_2$, und kann auch wie ich gezeigt habe, durch Verbindung dieser Elemente dargestellt werden (s. dies. Journ. **68**, 146).

Bei Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlensäure werden aber nur 67 Wärmeeinheiten frei, also bedeutend weniger als oben angegeben. Die Differenz kann durch das Wasser, einen vollkommen verbrannten Körper, nicht ersetzt werden; ja sie wird noch grösser, wenn man die Wärme in Rechnung bringt, welche in dem Augenblick frei wird, wo das gasförmige Kohlenoxyd in eine flüssige Verbindung übergeht.

Die Verbindung, welche man durch directe Synthese erhält, ist auch nicht Ameisensäure, sondern ameisensaures Kali, bei dessen Entstehung durch Vereinigung der schon gebildeten Säure mit der Base 14 Wärmeeinheiten erzeugt werden. Wenn man nun auch annimmt, dass diese Wärme bei Synthese des ameisensauren Salzes aus Kohlenoxyd mitgewirkt habe, so kommt man doch noch nicht auf die Wärmemenge, welche bei Verbrennung der Ameisensäure entsteht. Letztere ist trotz aller Hypothesen viel grösser als die bei Verbrennung des Kohlenoxyds entstehende; sie ist fast gleich der, welche sich entwickelt, wenn der Kohlenstoff der Ameisensäure, also eigentlich der des Kohlenoxyds, zu Kohlensäure verbrennen würde. Es ist also als hätte der Kohlenstoff noch gar keine Verbrennung erlitten.

Darnach scheint es, als wäre bei der Bildung der Ameisensäure eine umgekehrte Arbeit von der vor sich gegangenen, welche anfänglich durch die normalen Affinitäten bei Bildung des Kohlenoxyds verrichtet wurde. Wenn diess Resultat nur in den lebenden Wesen stattfände, so würde man genöthigt sein, ein ausnahmsweises Spiel einer neuen Kraft anzunehmen, die den Affinitäten entgegen wirkt. Ich habe aber gezeigt, dass die Ameisensäure durch directe Synthese unter dem Einfluss rein chemischer Umstände erhalten werden kann. Es finden sich daher die anormalen Charaktere, welche wir an den natürlichen organischen Stoffen beobachten, auch an den künstlich erzeugten wieder.

Was aber diese Bildung der Ameisensäure und die sie begleitende scheinbar negative Arbeit besonders interessant macht, ist der Umstand, dass es sich hier um eine directe Verbindung handelt, mit welcher durchaus die Bildung irgend einer anderen Substanz nicht zusammenfällt, durch welche etwa ein Zuwachs an lebendiger Kraft hervorgerufen würde, der grösser ist als derjenige, welcher bei der Metamorphose des Kohlenoxyds in Ameisensäure latent wird. Es handelt sich, ich wiederhole es, um eine directe Synthese.

Es kommt jedoch bei Erklärung dieser Verhältnisse ein specieller Umstand mit in Betracht, d. i. die Mitwirkung der Zeit bei Bildung dieser Verbindung. Die Absorption des Kohlenoxyds durch das Kali geht in der That nicht augenblicklich vor sich, ja bei gewöhnlicher Temperatur muss eine mehrmonatliche Berührung stattfinden.

Sie geht so allmählich vor sich wie gewisse langsame Wirkungen des Lebensprocesses und durch eine graduelle Aufspeicherung der lebendigen Kraft, welche das Resultat eines noch unerklärten Mechanismus ist.

Da das Licht das einzige Agens zu sein scheint, welches fähig ist, Wirkungen dieser Art bei gewöhnlicher Temperatur hervorzubringen, und man weiss, welche wichtige Rolle es bei Bildung der vegetabilischen Hauptstoffe spielt, so habe ich versucht, den Einfluss festzustellen, welchen das Licht bei Synthese der Ameisensäure ausübt. Ich brachte in 3 Röhren von je 60 C.C. Inhalt 2 C.C. einer wässrigen Kalilösung, die ungefähr $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts Kali enthielt, füllte dann die Röhre voll Kohlenoxydgas und schmolz sie zu. Die eine Röhre wurde horizontal in eine eiserne Röhre gelegt und in völliger Dunkelheit aufbewahrt; eine andere legte ich horizontal auf den Tisch des Laboratoriums, also in diffuses Licht, und die dritte wurde dem Sonnenlicht während des Monats September (1863) ausgesetzt. Nach einem Monat wurden alle 3 Röhren unter Quecksilber geöffnet; in der ersten waren 13 C.C., in der zweiten 12 und in der dritten Röhre war noch weniger absorbirt worden.

Es scheint also das Licht bei Synthese der Ameisenure keinen Einfluss auszuüben. Der Mechanismus bei eser Synthese ist anderer Art.

LXXXII.

Ueber die Kalksaccharate.

Von

Boivin und **Loiseau.**

(Bericht von Pelouze.)

(Compt. rend. t. 59, p. 1078.)

Bekanntlich löst sich Kalk in Zuckerwasser in beträchtcher Menge auf, und nach Peligot, der sich damit bechäftigt hat, entstehen dabei zwei Verbindungen, ein einasisches Saccharat, $C_{12}H_{11}O_{11},CaO$, welches sich in der älte bildet, und ein dreibasisches, $C_{12}H_{11}O_{11},3.CaO$, welches ch aus dem vorigen beim Erhitzen auf 90—100° abheidet.

Die Verf. bestreiten die Bildung des einbasischen Salzes nter den gegebenen Bedingungen, wollen aber ein neutrales alksaccharat mittelst einer siedenden Zuckerlösung erhaln haben. In der Kälte bildet sich nach ihnen bei jeder oncentration der Zuckerlösung ein zweibasisches Salz, elches von Alkohol mit der constanten Zusammensetzung $_{12}H_{11}O_{11},2.CaO$ ausgefällt wird.

Hiergegen kann man einwenden, dass das zweibasische alz ebensogut eine Lösung von Kalk in neutralem Sacchaat sein kann, dass man auf der anderen Seite wieder das nbasische Saccharat als ein Gemisch von 1 Aeq. Zucker nd 1 Aeq. zweibasischem Saccharat, oder 2 Aeq. Zucker nd 1 Aeq. dreibasischem Saccharat betrachten kann. Alohol scheidet daraus ein zweibasisches Salz ab, man önnte also dessen Präexistenz darin annehmen, aber aus iesem zweibasischen Salz fällt bei 100° dreibasisches aus, lso *kann auch diess* vorher gebildet gewesen sein. Die nze *Ansicht über die* Zusammensetzung der Kalksaccha-

rate läuft also auf ein Spiel mit den Formeln hinaus. Warum sollten sodann Zucker und Kalk nicht wie viele Metalle sich in mehreren Verhältnissen vereinigen können?

Zur Darstellung ihres sogenannten einbasischen Saccharates erhitzen die Verf. die Zuckerlösung auf 90—100°, und setzen gelöschten Kalk in kleinen Portionen zu. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 90° wird die Flüssigkeit filtrirt und so eine klare Lösung erhalten.

Unter diesen Bedingungen, bei einer Temperatur von ungefähr 100°, löst sich in Zuckerwasser nur sehr wenig Kalk, 100 Grm. Zucker in 1 Liter Wasser lösen nicht mehr wie 3 Grm. Kalk, wenn das Filtriren in der Siedhitze geschieht. Deshalb ist das Saccharat mit einer grossen Menge Zucker vermischt, Boivin und Loiseau aber betrachten diess Gemisch als ein neues Salz, durch seine Beständigkeit in höherer Temperatur ausgezeichnet, die sich aber leicht erklären lässt, wenn man weiss, dass ein Zusatz von Zucker zu jedweder Saccharatlösung deren Trübung verhindert. Man braucht nur eine kalt dargestellte Saccharatlösung mit Zucker zu versetzen, so wird sie sich beim Erhitzen nicht mehr trüben. An der Verbindung wäre also nichts Neues, und besonders kein Unterschied von dem kalt bereiteten Saccharat.

Erhitzt man eine Saccharatlösung, welche in der Wärme sich trübt, und setzt dann so viel Zucker hinzu als hinreicht, um den entstandenen Niederschlag wieder zu lösen, so kann man die Flüssigkeit kochen oder eindampfen, ohne dass sich wieder ein Niederschlag bildet, verdünnt man sie aber nun mit Wasser, so entsteht eine Trübung, welche man wieder durch Zusatz von Zucker entfernen kann und so fort.

Die zur Verhinderung der Fällung nöthige Zuckermenge, welche natürlich je nach der Concentration der Flüssigkeit schwanken muss, ist im Allgemeinen nicht beträchtlich, eine Saccharatlösung zum Beispiel mit 1 Aeq. Kalk wird durch ½ Aeq. Zucker beständig gemacht.

Nach Peligot zerlegen sich die direct aus Kalk und Zuckerlösung erhaltenen Saccharate durch die Hitze in basisches Saccharat und freien Zucker, Boivin und

Loiseau nehmen dagegen an, dass sich 2 Aeq. des zweibasischen Saccharats in 1 Aeq. dreibasisches und 1 Aeq. einbasisches Saccharat zerlegen:

$$2(S, 2.CaO) = S, CaO + S, 3.CaO,$$

und, enthält das zweibasische Saccharat nicht selbt freien Zucker, so ist auch die Flüssigkeit nach dem Sieden frei davon.

Damit stimmen unsere Versuche nicht überein, indem wir stets fanden, dass sich beim Kochen das reinste Saccharat in ein dreibasisches Salz und Zucker zerlegte, der stets nur eine sehr geringe Menge Kalk je nach der Beschaffenheit der Lösung verschieden enthielt. Es geht diess aus folgenden Versuchen hervor.

Eine siedende Lösung von zweibasischem Saccharat wurde filtrirt und eingedampft, der sich bildende dreibasiche Niederschlag auf ein Filter gebracht, das Filtrat vollständig eingedampft und der Rückstand bei 115° getrocknet.

Er bestand jetzt aus Kalk und Zucker im Verhältniss von 4 : 96, enthielt also mehr Zucker, als das neutrale Salz $C_{12}H_{11}O_{11}, CaO$ erfordert.

Nach Boivin und Loiseau enthält das letztere 14 Kalk auf 86 Zucker. Unser Präparat enthielt keinen freien Zucker und war durch Alkohol ausgefällt.

Eine kalte Lösung des zweibasischen Kalksaccharats wurde mit Normalschwefelsäure neutralisirt und die ververbrauchte Säure notirt.

Von dieser Lösung wurden 4—5 Deciliter zum Sieden gebracht, siedend filtrirt, eingedampft, wieder bei 100° filtrit und nach dem Erkalten mit der Normalschwefelsäure titrirt. Wäre die Ansicht von Boivin und Loiseau richtig, so müsste jetzt ein Deciliter den vierten Theil des in der ursprünglichen Lösung befindlichen Kalks enthalten, aber man findet je nach der Concentration statt 25 p.C. nur 16, 14, 12 p.C. oder gar noch weniger, da sich aber das dreibasische Salz, wenn auch nur in sehr geringer Quantität in siedendem Wasser löst, so muss diess ebenfalls eine Störung in der obigen Reaction hervorbringen und besonders den Kalkgehalt der Lösung erhöhen.

Peligot hat zwar über den Kalkgehalt der Flüssig-

keiten von den zersetzten Saccharaten nicht ausdrücklich gesprochen, aber er wusste wohl, dass selbst die heisseste Lösung stets etwas Kalk enthält, und so ist denn auch seine darüber aufgestellte Gleichung die allein richtige.

Endlich wollen wir noch bemerken, dass zur genauen Nachweisung die Flüssigkeit eine gewisse Concentration haben muss; indem beim Sieden sehr schwacher Lösungen der Kalk zu 1 Theil gelöst bleiben und 3 Theile als dreibasisches Saccharat sich abscheiden könnten, was für Boivin und Loiseau sprechen würde, wenn nicht die nähere Betrachtung, wie der Versuch zeigte, dass, abgesehen von der gewöhnlichen Reaction, hierbei vom Wasser noch Kalk oder besser dreibasisches Saccharat gelöst wird.

Peligot hatte angenommen, dass die Lösung von Kalk in Zuckerwasser proportional der Dichtigkeit der letzteren vor sich gehe, und gefunden, dass diese Lösung für neutrales Salz einen Ueberschuss an Kalk enthalte, hatte aber nie zweibasisches Saccharat erhalten können; dieses enthält 24,6 p.C. Kalk, während er in einer 40proc. Zuckerlösung blos 21 p.C. Kalk lösen konnte, wobei nur einige wenige Procente Zucker frei blieben.

Dagegen behaupten Boivin und Loiseau, dass unter diesen Bedingungen sich zweibasisches Saccharat ohne überschüssigen, freien Zucker bilde, und zwar soll man den Zweck schon dadurch erreichen, dass man eine Zuckerlösung bei einer Temperatur von 0° vielmal über grössere Mengen Kalk filtrirt.

Wir wiederholten diese Versuche, indem wir Zuckerlösungen von 5—20 p.C. in verschlossenen Gefässen mit der doppelten und dreifachen Menge Kalk stehen liessen, aber, selbst mit noch concentrirteren Zuckerlösungen, ohne den gewünschten Erfolg, so dass wenigstens mit schwachen Lösungen das Resultat nicht zu erreichen ist.

Weit bequemer und sicherer aber erhält man reines zweibasisches Saccharat, wenn man eine gewöhnliche Saccharatlösung zum Sieden erhitzt, den Niederschlag von dreibasischem Saccharat auf ein Filter bringt, mit siedendem Wasser auswäscht, mit Zuckerwasser oder einer aus Zuckerlösung von 10—20 p.C. und überschüssigem Kalk direct

dargestellten Kalksaccharatlösung noch feucht anrührt, kocht und den nächsten Tag abfiltrirt. In dem Filtrat verhält sich dann der Zucker zum Kalk wie 2 : 1.

Ebenso erhält man das zweibasische Saccharat, wenn man den Niederschlag von dreibasischem Salz nicht auswäscht und mehrere Tage stehen lässt, indem dann durch den darin enthaltenen freien Zucker sich ein Theil in zweibasisches Salz umwandelt.

Peligot setzte zu einer der obigen Saccharatlösungen überschüssigen Zucker und erhielt auf Zusatz von Alkohol einen Niederschlag von einbasischem Saccharat.

Boivin und Loiseau wollen durch Fällen mit Alkohol zweibasisches Saccharat erhalten haben, sie lassen aber die Anwendung von überschüssigem Zucker unbeachtet. Wir haben diese Versuche wiederholt und haben folgendes gefunden:

1) Wässrige Lösungen, in denen sich der Zucker zum Kalk wie 1 : 6 und wie 1 : 12 verhält, was dem neutralen und dem Bisaccharat entspricht, geben auf Zusatz einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Alkohols einen Niederschlag, der, nachdem er mit dem 5—6fachen Volum 65grädigen Alkohols ausgewaschen und bei 115° getrocknet worden, viel mehr Kalk enthält wie das einbasische Salz, und nach fortgesetztem Auswaschen endlich auf 1 Aeq. Zucker 2 Aeq. Kalk enthält.

2) Alkohol von 65°, kalt und im Ueberschuss zugesetzt, giebt einen Niederschlag, aus dem sich der freie Zucker nur durch sehr lange fortgesetztes Auswaschen entfernen lässt.

3) Bei einer Temperatur von 50—60° bildet sich unter diesen Umständen rasch und leicht zweibasisches Saccharat.

Diese Resultate stimmen mit den von Boivin und Loiseau erhaltenen überein.

Unserer Ansicht nach existirt also das von Boivin und Loiseau angegebene einbasische Saccharat ebensowenig, wie die Zersetzung des zweibasischen Saccharats durch heisses Wasser in neutrales und dreibasisches Salz, indem *in diesem letzteren* Falle sich dreibasisches Salz und *Zucker bildet.*

LXXXIII.
Ueber Bleisaccharate.

Von
E. Boivin und **D. Loiseau.**

(Compt. rend. t. **60**, p. 454.)

Ein Bleisaccharat mit drei Aequivalenten Bleioxyd, dem dreibasischen Kalksaccharat entsprechend, wird erhalten durch Einwirkung von Natron oder Kali auf eine Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd bei Gegenwart von Zucker. Der entstehende weisse Niederschlag ist im Ueberschuss eines der drei Reagentien löslich. Wäscht man ihn rasch aus und trocknet ihn im luftleeren Raume, so verliert er nachher selbst bei 120° nicht an Gewicht. Die Analyse ergiebt einen Bleigehalt von 70 p.C., was der Formel $C_{12}H_8O_8, 3.PbO$ entspricht.

Bezeichet man $C_{12}H_8O_8$ als die *Saccharsäure* (*acide sucrique*), so ist der krystallisirte Zucker ein dreibasisches Hydrat der Säure $C_{12}H_8O_8, 3.HO$, und in dem dreibasischen Bleisalz wären also drei Aequivalente Wasser durch Bleioxyd ersetzt.

Für das zweibasische Bleisaccharat hat Peligot bekanntlich die Formel $C_{12}H_9O_9, 2.PbO$ aufgestellt, diese würde jetzt dem Obigen entsprechend $C_{12}H_8O_8, HO, 2.PbO$ zu schreiben sein, wonach es ein Zucker wäre, in dem nur zwei Aequivalent Wasser durch Blei ersetzt sind.

Sieht man den krystallisirten Zucker, $C_{12}H_8O_8, 3.HO$, als Typus für die Saccharate an, so kann man diese alle leicht auf die Formel $C_{12}H_8O_8, MO$ zurückführen, wenn man annimmt, dass ein Aequivalent der Base ein Aequivalent Wasser ersetzen kann. Für die Baryt- und Kalksaccharate muss man, wie Peligot bei dem Barytsaccharate gethan, die grosse Verwandtschaft der Basen zu Wasser mit in Rechnung ziehen und die Hydrate derselben für die einfachen Basen setzen. Man erhält dann:

Dreibas. Saccharat v. Wasser u. Baryt $C_{12}H_8O_8, 2.HO(BaO, HO)$.
„ „ „ „ „ Kalk $C_{12}H_8O_8, HO, 2(CaO, HO)$.
Dreibasisches Saccharat von Kalk $C_{12}H_8O_8, 3(CaO, HO)$.

Folglich sind alle Saccharate dreibasisch.

Auch auf folgende Weisen gelang es, das dreibasische Bleisaccharat darzustellen.

1) Durch Einwirkung von starkem Alkohol auf Bleioxydlösungen in zuckerhaltigem Wasser.

2) Durch Kochen von Zuckerlösung mit neutralem essigsauren Blei über Kalk oder dessen Saccharaten.

3) Durch Berührung von Zuckerlösung mit sechsbasisch essigsaurem Blei.

4) Durch Einwirkung von ammoniakalischem essigsauren Blei auf Zuckerlösung. Das dreibasische Bleisaccharat ist in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in siedendem, aber sehr löslich in zuckerhaltigem. Aus dieser Lösung scheidet sich nach und nach zweibasisches Saccharat aus, was in Zuckerwasser unlöslich ist.

LXXXIV.

Mineralanalysen.

Von

Prof. F. v. Kobell.

(Aus den Sitzungsber. der Münchener Akademie.)

1) Ueber den Enargit von Coquimbo.

Unter amerikanischen Mineralien aus der Herzogl. Leuchtenberg'schen Sammlung fand ich ein Kupfererz, welches die nähere Untersuchung als Enargit erwies. Als Fundort ist Mina de la Hediondas, Cordillera de Equi, Prov. Coquimbo, angegeben. Das Erz bildet derbe grosskörnige krystallinische Massen und zeigt deutliche Spaltbarkeit in zwei Richtungen mit Winkeln von 98 und 82°. Die Farbe ist stahlgrau, das Pulver schwarz. Es ist ein schlechter Leiter der Elektricität und belegt sich, mit der Zinkkluppe in Kupfervitriol getaucht, *nicht* mit Kupfer, gleichwohl entwickelt es als Pulver mit Eisenpulver gemengt mit Salzsäure *reichlich* Schwefelwasserstoffgas. Das spec. Gew. fand *ich* = 4,37. Vor dem Löthrohr verknistert es stark, ent-

wickelt dann schweflige Säure und Rauch von Schwefelarsenik. Dabei wird die Kohle schwach weiss beschlagen. Der Beschlag färbt die Reductionsflamme vorübergehend schwach blau. Bei längerem Schmelzen entwickelt sich Arsenrauch und man erhält eine schwarze, die Magnetnadel irritirende Kugel. Nach hinlänglichem Rösten giebt es mit Soda ein reines Kupferkorn. In der Pincette vorsichtig erwärmt, zeigt das Erz die Schmelzbarkeit = 1.

Bei der Analyse wurde die Probe mit Salpeter-Salzsäure gelöst, nach Zusatz von etwas Weinsäure die Lösung verdünnt und die Schwefelsäure mit salzsaurem Baryt gefällt und filtrirt etc. In das Filtrat wurde ein anhaltender Strom von Schwefelwasserstoff geleitet und das Präcipitat sedimentirt und filtrirt (a). Im Filtrat fällte Ammoniak etwas Schwefeleisen mit einer Spur von Schwefelzink.

Das Präcipitat von a wurde sammt dem Filtrum mit Kalilauge gekocht, verdünnt, sedimentirt. Nachdem die Flüssigkeit ein paar Mal abgegossen war, wurde das rückständige Schwefelkupfer noch mit etwas Schwefelammonium digerirt, öfters geschüttelt und filtrirt. Die so erhaltenen Flüssigkeiten wurden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, erwärmt und filtrirt. Das Präcipitat schien der Farbe nach nur Schwefelarsenik; es wurde mit Salpetersalzsäure gelöst, die Lösung mit etwas Weinsäure versetzt und die Arseniksäure in bekannter Weise mit schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak gefällt. Im Filtrat dieses Niederschlags gab Schwefelwasserstoff noch ein geringes Präcipitat von bräunlicher Farbe, welches sich als *Schwefeltellur* mit einer Spur von Selen erwies. Das wohl getrocknete Präcipitat wurde in einer Probirröhre mit concentrirter Schwefelsäure etwa ½ Zoll hoch übergossen und färbte die Säure bei gelindem Erwärmen schön roth, bei stärkerem Erwärmen verschwand die Farbe. Die roth gefärbte Schwefelsäure gab in Wasser gegossen den graulichen Niederschlag von Tellur, und decantirt und getrocknet zeigte dieser wieder das eben beschriebene Verhalten zur Schwefelsäure. Vor dem Löthrohr färbte er die Flamme blau, und der Beschlag auf der Kohle ertheilte ihr auch diese Färbung, zugleich war ein schwacher

Geruch von Selen zu bemerken. Das oben erhaltene Schwefelkupfer wurde wie gewöhnlich bestimmt.

Auf diese Weise wurden erhalten:

Schwefel	32,11
Arsenik	18,10
Kupfer	48,89
Eisen	0,47
Tellur	0,05
Zink u. Selen	Spur
	99,62

Das Erz hat also die Zusammensetzung des Enargit und giebt die von Plattner dafür aufgestellte Formel

$\dot{\dot{C}}u_3\ddot{\ddot{A}}s$, wonach die Mischung:

Schwefel	32,55
Arsenik	19,08
Kupfer	48,37
	100

Plattner, Genth, Field und Taylor, welche südamerikanische Enargite untersucht haben, erwähnen keines Tellurgehaltes; es wäre möglich, dass das bei einigen Analysen angegebene Antimon Tellur gewesen sei, was ich nur andeuten will, denn das Vorkommen von Antimon als Vertreter des Arseniks ist ebenfalls sehr wahrscheinlich und können auch Tellur und Antimon zusammen in dem Mineral vorkommen.

2) Ueber den Stylotyp, eine neue Mineralspecies aus der Reihe der Schwefelkupferverbindungen.

Das Erz, welches ich hier beschreibe, stammt wie das vorige, aus der Hrzgl. Leuchtenberg'schen Sammlung und ist als Fundort Copiapo in Chile angegeben. Es ist dabei bemerkt, dass es unter dem Namen Cañutillo*) bekannt sei. Es gleicht, die Form ausgenommen, vollständig einem Antimonfahlerz, Tetraedrit, die Krystalle aber erscheinen als vierseitige fast rechtwinklige Prismen. Sie sind zu Bündeln aggregirt, welche sich öfter nach Art einer Zwillingsbildung gegen einander stellen und zwar mit einem einspringenden

*) Canutillo heisst im Spanischen eine kleine Röhre (Glas- oder Schmelzröhre) und scheint sich hier auf die Form der Krystalle zu beziehen.

Winkel von ebenfalls nahezu 90°. Nun kommt beim Fahlerz wohl der Würfel, doch immer nur untergeordnet, vor und kann im quadratischen und rhombischen System kein Zwilling erscheinen, wo sich Prismen (nach Art der sogen. knieförmigen Zwillinge des Rutil) mit einspringendem Winkel von 90° kreuzen, etwas ähnliches wäre nur bei prismatisch ausgedehnten Würfeln denkbar, wenn die Drehungsfläche eine Fläche des Rhombendodecaëders sein könnte, welches aber auch nicht annehmbar ist. Aus diesem Grunde ist der besagte Winkel wohl nur annäherungsweise ein rechter, und Herr Hessenberg, welchen ich um seine Meinung hierüber befragte, hält ihn für etwa $92\frac{1}{2}°$. Eine genaue Bestimmung ist nicht möglich, da die Flächen der Krystalle mit einer rauhen Rinde überzogen sind. Nach Allem aber ist das Krystallsystem nicht tesseral, sondern wahrscheinlich rhombisch. Spaltbarkeit ist keine zu bemerken, der Bruch ist unvollkommen muschlig und uneben. Die Farbe ist eisenschwarz, der Strich schwarz. Die Härte = 3, das spec. Gew. = 4,79.

Das Mineral ist ein mittlerer Leiter der Elektricität und belegt sich, mit der Zinkkluppe in Kupfervitriol getaucht, an den berührten Stellen mit Kupfer. Als Pulver mit Eisenpulver gemengt, entwickelt es reichlich Schwefelwasserstoffgas. Vor dem Löthrohr verknistert das Mineral, langsam in der Pincette erwärmt zeigt es den Schmelzgrad 1. Als Pulver auf Kohle schmilzt es zu einer glänzend stahlgrauen Kugel, welche magnetisch ist. Dabei entwickelt sich starker Antimonrauch und zeigt sich auch etwas Bleibeschlag. Auch die anhaltend geröstete Probe giebt mit Soda kein geschmeidiges Kupferkorn.

Von Kalilauge wird Schwefelantimon extrahirt. Die Analyse wurde mit ganz frischen ausgewählten Stücken in folgender Weise mit 2 oder 3 Grammen vorgenommen.

Das feine Pulver wurde in einem gehörig hohen und geräumigen Porcellantiegel mit einem Ueberschuss von Kalilauge eingekocht, bis die Masse eine gelbbraune Farbe angenommen hatte, dann mit Wasser gelöst und sedimentirt, dabei wurde das ungelöste Pulver wieder schwarz. Die klare Lauge wurde abgegossen und der Rückstand a.

aufs Filtrum gebracht, aber nicht vollständig ausgewaschen. Die Lösungen wurden mit Schwefelsäure angesäuert und in dieselben (zu dem entstandenen Präcipitat von Schwefelantimon) ein Strom von Schwefelwasserstoff geleitet und der Niederschlag b. auf ein gewogenes Fitrum gebracht.

Der Rückstand a. wurde, noch feucht, mit dem Filtrum in einer gehörig hohen Porcellanschale mit einem Gemisch von concentrirter Salz- und Salpetersäure durch Kochen zersetzt, das Ganze in ein Cylinderglas gegossen, mit Wasser stark verdünnt und sedimentirt, dann die Lösung c. vom Rückstande d. abgegossen und dieser ausgewaschen. In c. wurde Schwefelwasserstoff geleitet und das Präcipitat e. filtrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser bei bedecktem Trichter ausgewaschen f. In der Flüssigkeit f. gab Ammoniak und Schwefelammonium ein Präcipität von Schwefeleisen mit einer Spur von Schwefelzink, welche wie üblich bestimmt wurden.

Das Präcipitat e. wurde noch bei verschlossener Trichterröhre mit Schwefelammonium digerirt, dann die Flüssigkeit abfiltrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und das Präcipitat auf das Filtrum von b. gebracht, das Schwefelkupfer aber wurde mit dem Filtrum getrocknet, geglüht und weiter mit Salpetersäure zersetzt, die Lösung verdünnt und filtrirt. Auf dem Filtrum blieb ein geringer Rückstand, welcher sich wie schwefelsaures Bleioxyd verhielt. Aus der Kupferlösung, welche weder mit Salzsäure noch mit Schwefelsäure eine Trübung gab, wurde das Kupferoxyd durch Kalilauge gefällt. Nach dem Wägen in Salpetersäure gelöst und mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, zeigte sich das Präcipitat im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder vollkommen löslich. Der oben erwähnte Rückstand d. wurde mit Schwefelammonium in der Wärme digerirt und filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und das Präcipitat mit dem in b. vereinigt. Das rückständige Schwefelsilber wurde mit Salpetersäure zersetzt und weiter als Chlorsilber bestimmt.

Das Schwefelantimon von b. wurde vollständig getrocknet und gewogen, dann eine gewogene Partie davon mit *concentrirter* Salpetersäure in einem gewogenen Porcellan*tiegel durch* mehrmaliges Aufgiessen und Kochen oxydirt

die Säuren endlich verraucht und das Antimon als antimonsaures Antimonoxyd gewogen. Ein Theil des Schwefelantimons auf Arsenik untersucht, zeigte sich frei von diesem.

Eine besondere Probe mit einem Gemisch von Salpeter und kohlensaurem Natron geglüht und aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, der geglühte Niederschlag noch einmal mit Salzsäure erwärmt, abermals filtrirt etc.

Ich suchte zunächst den Gehalt des Schwefels und der Basen möglichst genau zu ermitteln, da bei der bekannten Art der Sulfurete in solchen Verbindungen das Antimon aus dem Schwefelgehalte sicherer zu berechnen als direct zu bestimmen ist, wie denn auch direct etwas zu wenig Antimon erhalten wurde.

Das Resultat der Analyse war:

		Atome.		
Schwefel	24,30	12,15		6
Antimon	30,53	2,00	$\dddot{S}b$	1
Kupfer	28,00	3,53	$\dot{C}u$	2
Silber	8,30	0,61	$\dot{A}g$	
Eisen	7,00	2,00	Fe	1
Spuren v. Blei u. Zink				
	98,13			

Es ergiebt sich daraus die allgemeine Formel $\dot{R}_3\dddot{S}b$, specieller

$$\frac{2}{3}\left\{\begin{matrix}\dot{C}u_3\\ \dot{A}g_3\end{matrix}\right\}\dddot{S}b,$$
$$\frac{1}{3}\dot{F}e_3$$

und mit Rücksicht auf das Verhältniss von $\dot{C}u$ und $\dot{A}g$ wird die Formel nahezu

$$\frac{2}{3}\left\{\begin{matrix}\frac{12}{21}\dot{C}u_3\\ \frac{2}{11}\dot{A}g_3\end{matrix}\right\}\dddot{S}b,$$
$$\frac{1}{3}\dot{F}e_3$$

Es sind aber

$3.\frac{12}{21} = \frac{12}{7}$ At. $\dot{C}u = 13{,}584$
$3.\frac{2}{21} = \frac{2}{7}$ At. $\dot{A}g = 3{,}858$
$1Fe = 3{,}500$
$2Sb = 15{,}240$
$6S = 12{,}000$
$48{,}182$

Für 100 Theile:

Schwefel	24,90
Antimon	31,63
Kupfer	28,19
Silber	8,00
Eisen	7,26
	99,98

Die Formel $\dot{R}_3\dddot{R}$ findet sich von einem Erze aus dem Annivierstha1 im Wallis angegeben, welches Brauns analysirt hat, welches aber von Kenngott für ein Gemenge gehalten wird; $\dot{R}$ ist vorzüglich Schwefelkupfer und Schwefeleisen, $\dddot{R}$ Schwefelarsenik mit Schwefelantimon und Schwefelwismuth. Auch in manchen Fahlerzen scheint $\dot{R}_3\dddot{R}$ ein Glied der Mischung zu bilden. Ich nenne die beschriebene Species *Stylotyp* στῦλος Säule und τύπος Form, nämlich nach der Säulenform, welche sie vorzüglich von den Fahlerzen, zunächst vom Tetraedrit, unterscheidet.

3) Ueber den Jollyt, eine neue Mineralspecies von Bodenmais im bayerischen Wald.

Ich benenne die hier beschriebene Species nach dem Prof. der Physik, Herrn G. Jolly, dessen Federwage den Mineralogen ein sehr willkommenes Hülfsmittel zur Bestimmung des specifischen Gewichtes geworden ist, und die Anwendung dieses wichtigen Kennzeichens in der einfachsten Weise ermöglicht.

Das Mineral kommt dicht vor und hat das Ansehen einer amorphen Bildung, an hinreichend dünnen Splittern konnte ich jedoch mittelst des Stauroskops deutlich doppelte Strahlenbrechung nachweisen. Der Bruch ist flachmuschlig und splittrig. Die Farbe ist dunkelbraun, dünne Splitter sind mit grüner, auch braunrother Farbe durchscheinend, das grobe Pulver ist lichte lauchgrün, das feine lichte graulichgrün. Wenn grössere Stücke pulverisirt werden, so bemerkt man stellenweise eine ockergelbe Farbe.

Der Glanz ist schwach fettartig, die Härte = 3, das spec. Gew. = 2,61.

Vor dem Löthrohr bläht es sich etwas auf und schmilzt an *dünnen Kanten* ziemlich schwer zu einer schwarzen *Masse, welche nicht* oder nur sehr schwach magnetisch ist.

In Borax ist es langsam zu einem von Eisen gefärbten Glase auflöslich, ebenso, mit Ausscheidung eines Kieselskelets in Phosphorsalz.

Im Kolben giebt es Wasser.

Das Pulver wird von Salzsäure leicht zersetzt und scheidet die Kieselerde schleimig ab. War das Pulver vorher geglüht, so erfolgt die Zersetzung sehr schwer.

Bei der Analyse wurde nach Abscheidung der Kieselerde aus der salzsauren Lösung, welche mit Zusatz von chlorsaurem Kali bewerkstelligt wurde, Thonerde und Eisenoxyd durch Neutralisation der Flüssigkeit mit doppelt-kohlensaurem Natron gefällt, weiter die Bittererde mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak präcipitirt und die Thonerde vom Eisenoxyd wie gewöhnlich durch Kalilauge getrennt. Kalk war nicht vorhanden, auch zeigte sich kein Gehalt an Mangan.

Eine besondere Probe wurde in einer Atmosphäre von kohlensaurem Gas gelöst, in einer solchen filtrirt und eine Partie des Filtrats mit phosphorsaurem Manganoxyd titrirt, dann in einem Kolben hinlänglich gekocht und abermals titrirt. Das erste Mal wurden 210 Strichtheile verbraucht, das zweite Mal 250. Das Verhältniss des ursprünglich enthaltenen Eisenoxyduls zu dem durch Reduction des Oxyds erhaltenen war daher wie 21 : 4. Das Oxyd aber rührt offenbar von einer beginnenden Zersetzung her, und so habe ich das direct gefundene Eisenoxyd als Oxydul in Rechnung gebracht. Mit Abzug der Bergart, aus Quarz, Muskowit etc. bestehend, war das Resultat der Analyse folgendes:

		Sauerstoff.	
Kieselerde	35,55	18,95	3
Thonerde	27,77	13,00	2
Eisenoxydul	16,67	3,70	1
Magnesia	6,66	2,66	
Wasser	13,18	11,71	2
	99,83		

Es folgt daraus die einfache Formel

$$\left.\begin{matrix}\dot{Fe}_3\\ \dot{Mg}_3\end{matrix}\right\}\ddot{Si} + 2.\ddot{Al}\ddot{Si} + 6\dot{H}$$

und speciell nahezu

$$\left\{\begin{matrix}\frac{3}{5}\dot{Fe}_3\\ \frac{2}{5}\dot{Mg}_3\end{matrix}\right\}\ddot{Si} + 2.\ddot{Al}\ddot{Si} + 6\dot{H}.$$

Es sind aber

	$3\ddot{Si}$	= 16,875
	$2\ddot{Al}$	= 12,848
$3.\frac{3}{5}$	$= \frac{9}{5}\dot{Fe}$	= 8,100
$3.\frac{2}{5}$	$= \frac{6}{5}\dot{Mg}$	= 3,000
	$6\dot{H}$	= 6,750
		47,573

Wonach für 100 Theile:

Kieselerde	35,47
Thonerde	27,00
Eisenoxydul	17,02
Magnesia	6,30
Wasser	14,19
	99,98

Der Jollyt kommt demnach in die Nähe des Hisingerit von Riddarhyttan zu stehen und bildet mit diesem eine chemische Formation. Das Eisenoxyd des Hisingerit ist im Jollyt durch Thonerde vertreten. So verhält es sich nach Rammelsberg's Analyse des Hisingerit, welche freilich der von ihm gegebenen Formel nicht ganz entspricht, gleichwohl dürfte diese Formel die wahre Mischung bezeichnen und der Jollyt giebt einen weiteren Beleg dazu.

Der Jollyt kommt häufig mit Pyrit verwachsen vor, ganz reine frische Stücke sind selten.

Am leichtesten ist der Jollyt vom Hisingerit, Gillingit und Thraulit durch die grünliche Farbe des Pulvers, welches bei diesen braungelb ist, zu unterscheiden. Auch werden die genannten Species durch Schmelzen und Glühen im Reductionsfeuer magnetisch und wirken stark auf die Magnetnadel, während der Jollyt nach solcher Behandlung gar nicht oder kaum merklich magnetisch wird, wie bereits oben gesagt wurde.

LXXXV.

Notizen.

1) Ueber das Albuminoidferment des Harns und die Function der Nieren.

Von A. Béchamp.

(Compt. rend. t. 60, p. 445.)

Da schon mehrere flüssige Fermente thierischen Ursprungs bekannt sind, so fragt es sich, ob nicht wie andere Drüsen auch die Nieren ein Albuminoidferment absondern, und ob der Harn nicht einen Theil davon enthält, und in der That findet sich in dem Harn vollkommen gesunder Personen eine Proteïnsubstanz, welche Stärkemehl löst und in Zucker umwandelt.

Um diess Ferment zu erhalten, braucht man nur zu dem sorgfältig filtrirten Harn einer gesunden Person, von dem man sich überzeugt hat, dass er kein Eiweiss enthält, sein dreifaches Volumen Alkohol von 88 — 90° zu setzen, worauf sich ein flockiger Niederschlag abscheidet, den man auf einem Filter mit schwächerem Alkohol auswäscht. Er besteht aus einer eiweissartigen Substanz und phosphorsauren Erden, und zwar sind von der ersteren in 1000 C.C. Harn 0,3 — 0,65 je nach dem Alter, Geschlecht und der Lebensweise des Individuums, und der Tageszeit, zu welcher der Harn gesammelt wurde, enthalten.

Die Substanz ist in Wasser löslich, stark erhitzt riecht sie nach verbranntem Horn, die rückbleibende Asche ist alkalihaltig. Mit dem Millon'schen Reagens (salpetersaurem und salpetrigsaurem Quecksilberoxydul) giebt die wässrige Lösung einen weissen flockigen, bald roth werdenden Niederschlag. Um die Eigenschaft als Ferment nachzuweisen, stellt man aus 250 C.C. Harn den Niederschlag mit Alkohol dar, wäscht ihn wie oben angegeben, löst ihn in ungefähr 30 C.C. destillirten Wassers, filtrirt und theilt das Filtrat in zwei Theile.

a) Ein Theil wird zu Stärkekleister, aus 2 Grm. Stärke mit 40 C.C. siedenden Wassers bereitet, gesetzt, und das

Gemisch in einem Wasserbade auf 60—70° erhitzt. In wenigen Augenblicken ist die Stärke flüssig und nach einigen Stunden ist sie theilweise in Glukose umgewandelt.

b) Der zweite Theil wird zum Sieden erhitzt und dann ebenfalls zu Stärkekleister, der wie oben bereitet wurde, gesetzt. Obwohl die Bedingungen im Uebrigen gleich sind, wird die Stärke jetzt nicht mehr flüssig und nicht in Zucker umgewandelt.

Um das lösliche Ferment im Harn nachzuweisen braucht man es jedoch nicht zu isoliren. Setzt man 10 C.C. frischen filtrirten Harn zu dem Stärkekleister und erhitzt auf 60 bis 70°, so geht das Flüssigwerden und die Zuckerbildung sehr rasch vor sich. Von den möglicher Weise in dem Harn befindlichen Säuren kann die Umwandlung deshalb nicht herrühren, weil, wenn man den Harn vor dem Zusetzen aufkocht, derselbe nicht mehr wirkt.

Nicht nur der Menschenharn, auch der von Hunden und Kaninchen hat die Eigenschaft, auf Stärkemehl zu reagiren.

Ich nenne diess neue Ferment *Nephrozymase*. Es ist viel weniger wirksam als das des Speichels und die Diastase und ist wie diese gegen Rohrzucker inactiv, weshalb sich dieser auch, nach der Injection in das Gefässsystem unverändert im Harn wiederfindet. Nach anderweitigen noch fortgesetzten Versuchen scheint sich die Nephrozymase in den Nieren aus einem eiweissartigen Blutbestandtheil zu bilden.

---

2) Ueber die Wirkung des Salmiaks und der Salzsäure auf Quecksilber.

Von Pébal und H. Sainte-Claire Deville.

(Bullet. d. l. societé chim. Janv. 1865. p. 18.)

Die Zersetzung des Salmiaks durch Diffusion, von Pébal nachgewiesen, ist bekannt. Wir haben durch den Versuch die in dem eignen Dampf bei 360° zersetzte Menge Salmiaks zu bestimmen gesucht. Die Zersetzung muss eintreten, *da die einfache* Diffusion die Elemente des Salzes *frei macht, sie kann* aber nicht vollständig sein, da in dem

Augenblick, wo man jene Elemente mischt, sich Wärme erzeugt. Es ist also eine Dissociation, d. h. eine theilweise Trennung der Elemente unterhalb des Punktes der vollständigen Zerlegung, und es handelte sich nun für das unzersetzte Salz die Tension der Salzsäure und des Ammoniaks zu finden.

Wir brachten dazu in einen Ballon für Dampfdichtenbestimmung, dessen ausgezogene Spitze zum Auffangen des Gases unter Wasser gebracht wurde, etwas Salmiak und mehrere Gramme Quecksilber. Dieser Ballon wurde in dem Dampfe des siedenden Quecksilbers zwei Stunden lang erhitzt, ohne dass eine Gasentwickelung eingetreten, im Gegentheil, es fand Absorption (wahrscheinlich des Sauerstoffs der Luft) statt. Nach dem Erkalten fand sich auch nur eine Spur Quecksilberchlorid gebildet, wahrscheinlich entsprechend der geringen noch im Ballon befindlich gewesenen Luftmenge. Wegen der vermeintlichen grossen Empfindlichkeit des Quecksilbers gegenüber der Salzsäure hätten wir hieraus schliessen können, dass die Dissociationstension des Salmiaks in seinem eignen Dampfe sehr gering sei, um uns aber von der Richtigkeit der Ansicht über das Verhalten von Quecksilber und trockner Salzsäure zu überzeugen, wurde folgender Versuch angestellt.

Ein horizontaler Glascylinder, an den zwei verticale Röhren angeschmolzen, wurde in ein Gefäss, welches mittelst Quecksilberdampf auf 360° erhitzt werden konnte, so weit eingehangen, dass die Enden der verticalen Röhren über dasselbe herausgingen. In den Cylinder wurden ein bis zwei Centiliter Quecksilber gebracht und dann ein Strom trocknen und reinen Salzsäuregases darüber geleitet. Als Resultat eines zweistündigen Erhitzens auf 360° erhielten wir eine noch viel geringere Spur Quecksilberchlorid als in obigem Versuch, wahrscheinlich von den unvermeidlich dem Salzsäuregas beigemengten Spuren Sauerstoff. Wasserstoff erhielten wir nicht. Reine und trockene Salzsäure und Quecksilber wirken also bei dieser Temperatur nicht auf einander merklich ein, und folglich kann aus dem obigen Versuche auch nicht auf die Dissociationstension des Salmiaks geschlossen werden.

3) Kleinere Mittheilungen.

Von Robert Warington.

(Im Auszuge aus d. Journ. of the chem. society. Ser. 2. vol. 3. p. 27. Jan. 1865.)

1) Die Einwirkung von Ferridcyankalium auf Eisenoxydsalze.

Gewöhnlich wird als Resultat dieser Einwirkung eine dunkel- oder rothbraune, von einigen wohl auch eine grünliche oder dunkelgrüne Flüssigkeit angegeben. Das erstere ist dann der Fall, wenn das Ferridcyankalium im Ueberschuss vorhanden ist. Setzt man hingegen zu einer Eisenchloridlösung ein oder zwei Tropfen Ferridcyankalium, so entsteht eine prächtig smaragdgrüne Färbung, die sich bei immer grösserem Zusatz von Ferridcyankalium erst in saftgrüne, dann olivenbraune und schliesslich in die dunkle kirschbraune Farbe verwandelt. Die Flüssigkeit bleibt nur dann klar, wenn die Lösung hinreichend sauer war, aus basischen Eisenoxydsalzen scheidet sich sogleich ein hellbrauner Niederschlag ab. Zu diesen Versuchen war eine ganz frisch bereitete Ferridcyankaliumlösung angewendet worden.

2) Die Löslichkeit von Magnesia in Alkalisalzen.

Bekanntlich löst sich Magnesia in Ammoniaksalzen unter Entwickelung von Ammoniak, dasselbe geschieht in Alkalisalzen wie sich aus den Versuchen des Verf. ergiebt. Er nahm zwei gleiche Volumina Chlormagnesiumlösung, löste in dem einen Theil 200 Gran Chlorkalium und behandelte dann beide mit gleich viel Kali, nach mehrstündigem Stehen hatte die chlorkaliumhaltige Lösung 1,54 Gran $Mg_4P_2O_7$, die andere nur 1,39 Gran aufgenommen. Andere Versuche, theils mit Chlornatrium allein, theils mit Chlornatrium und Chlorkalium zugleich angestellt, ergaben dasselbe Resultat.

4) Ueber eine concentrirte Salzsoole aus Saltsprings, Neuschottland.

Von How.

(Journ. of the chem. soc. Ser. 2. vol. 3. p. 44.)

Das Wasser war, nach Fresenius berechnet, zusammengesetzt aus:

	p.C.	In der Gallone. Gran.
Kohlensaurem Kalk	0,00539	3,775
Kohlensaurer Magnesia	0,00418	2,932
Kohlensaurem Eisen	0,00025	0,181
Kieselsäure	0,00080	0,560
Schwefelsaurem Kalk	0,22104	154,730
Chlorcalcium	0,07415	51,910
Chlormagnesium	0,39040	27,330
Chlornatrium (mit einer Spur KCl)	5,90500	4133,500
Phosphorsäure, Borsäure, Brom, Organische Substanz	Nicht bestimmt.	
	6,24985	4374,918

Spec. Gew. bei 11,6° C. (53° F.) 1046,69.

Bezüglich der weiteren Mittheilungen, besonders die vergleichenden Zusammenstellungen mehrerer Mineral- und Seewässer bezüglich ihres Gehaltes an gewissen Salzen, z. B. Gyps, müssen wir auf das Original verweisen.

---

5) Ueber die Oxydation des Kautschuks.

Von J. Spiller.

(Journ. of the chem. soc. Ser. 2. vol. 3. p. 44.)

Vor ungefähr sechs Jahren hatte ich Gelegenheit, sogenanntes wasserdichtes Zeug zu untersuchen. In Benzol löste sich daraus das Kautschuk völlig mit Hinterlassung einer schön weissen Wolle, und die Lösung gab beim Verdampfen eine sehr elastische Schicht Kautschuk. Neuerdings wiederholte ich die Versuche mit einem Stück desselben Zeugs, mit dem sie vor sechs Jahren angestellt worden. Jetzt löste sich zwar auch alles auf, die zurückbleibende Wolle war wieder farblos, aber nach dem Verdampfen des Benzols erhielt ich ein gelbbraunes spröde

schellackähnliches Harz, das in Alkohol, Chloroform, Holzgeist, Benzol und kaustischen wie kohlensauren Alkalien löslich, in Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff aber unlöslich war. Es schmilzt noch unter 100°, stärker erhitzt giebt es ein angenehm aromatisch riechendes Oel und Wasser, es enthält also Sauerstoff.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist es sehr spröde und so elektrisch, dass man es in einer offenen Reibschale nicht ohne grossen Verlust pulvern kann. Auf einen Glasstab aufgetragen und mit Seide gerieben wird es negativ elektrisch.

Zur genauen Untersuchung wurde ein Theil des Zeugs mit warmem Alkohol behandelt, welcher das wenige unveränderte Kautschuk ungelöst liess, die Lösung filtrirt und verdampft. Aus einem Quadratfuss Zeug erhielt ich 74 Gran völlig trocknen Harzes.

Neben die Resultate der quantitativen Analyse habe ich die von Hofmann für eine in seiner Arbeit über denselben Gegenstand besprochene Verbindung erhaltenen Zahlen gesetzt.

		A. W. Hofmann.
C	64,00	62,79
H	8,46	9,29
O	27,54	27,92

Aus den bereits von Hofmann besprochenen Gründen habe ich es unterlassen, daraus eine Formel zu berechnen, und betrachte die Substanz nur als ein Oxydationsproduct des Kautschuks durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, wie sich aus ätherischen Oelen und anderen Kohlenwasserstoffen ebenfalls Harze bilden.

---

6) Fibroferrit von Pallières.

F. Pisani (Compt. rend. t **59**, p. 911) theilt darüber Folgendes mit:

Das Mineral wird seit einiger Zeit in Pallières (Dep. du Gard, Frankreich) gefunden und zwar kommt es in fasrigen Massen vor, zwischen denen schwefelgelbe Körner, *ebenfalls eines* basisch schwefelsauren Salzes, sich finden.

Die Fasern sind doppelbrechend, von Seidenglanz. Die Farbe des Minerals ist blassgelb.

Im Kolben giebt es Wasser und Schwefelsäure und wird vor dem Löthrohr auf Kohle magnetisch. In kaltem Wasser unlöslich, wird es von kochendem in ein gelbes unlösliches basisches und ein neutrales lösliches Salz zersetzt. In verdünnten Säuren löslich. Zusammensetzung $\ddot{F}e_3\ddot{S}_5 + 30$ aq.

		Sauerstoff.	Verhältn.
Schwefelsäure	29,72	17,8	5
Eisenoxyd	33,40	10,0	3
Kalk	Spuren		
Wasser	36,88	32,7	10
	100,00		

7) Einige neue Mineralien aus Cornwall

sind von Pisani (Compt. rend. t. **59**, p. 912) untersucht worden.

Brochantit kommt in Cornwall auf Langit in dünnen Krusten vor, ebenso auf Killasschiefer, so dass jetzt dort drei basische Kupfersulfate Langit, Devillin und Brochantit nachgewiesen sind (s. dies. Journ. **94**, 320).

Der Brochantit kommt in den kleinen gewöhnlichen Krystallen vor. Er ist durchscheinend mit Glasglanz. Im Kolben giebt er Wasser und einen braunen Rückstand, auf Kohle ein Kupferkorn, in der Flamme decrepitirt er und färbt sie grün. Unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren und Ammoniak. Zusammensetzung $\dot{C}u_4\ddot{S}_2 + 3$ aq.

		Sauerstoff.	Verhältniss.
Schwefelsäure	17,2	10,3	3
Kupferoxyd	68,8	13,9	4
Eisen u. Zinkoxyd	1,0		
Kalk	0,8		
Wasser	13,2	11,7	3

Polianit kommt in stahlgrauen Massen von der Härte = 7 und einem spec. Gew. 4,826 vor. Löslich in Salzsäure unter Entwickelung von Chlor. Enthielt fast 12 p.C. Sauerstoff, war also ziemlich reines Manganüberoxyd.

Luxulian ist ein Granitporphyr, in welchem der Glimmer durch viel Turmalin ersetzt ist. Der Name rührt von dem

Orte Luxulion bei Lostwithiel in Cornwall, seinem Fundorte her.

8) Ueber das Thallium.

Von Ed. Willm.

(Bull. d. l. soc. chim. 1863, p. 354. 1864, p. 89.)

Das Thalliumoxyd, TlO_3, löst sich in Chlorammonium unter Freiwerden von Ammoniak, ohne bestimmte Verbindungen dabei einzugehen, indem die gebildeten Krystalle in ihrem Thalliumgehalt sehr schwanken, setzt man aber zu der erkalteten Lösung Ammoniak, so fällt ein weisses schweres Pulver aus, welches sich beim Kochen zersetzt. Es enthält:

	I.	II.	III.
Ammoniak	13,53	13,68	—
Chlor	30,02	29,12	—
Thallium	56,40	57,00	57,30
	99,95	99,80	

was der Formel $TlCl_3, 3.NH_3$ oder $N\left\{\begin{matrix}Tl\\H\end{matrix}\right\}Cl, 2.NH_4Cl$ entspricht.

Aus der salzsauren Lösung dieses Niederschlags scheiden sich würflige oder oktaëdrische Krystalle von der Zusammensetzung $TlCl_3, 3.NH_4Cl$ ab.

Bromverbindungen. Auf Zusatz von Brom zu Thalliumbromür erhitzt sich die Masse und man erhält nach dem Verdampfen im luftleeren Raume eine gelbe krystallinische zerfliessliche Substanz von stechendem Geruche Es ist Thalliumbromid mit Bromür gemischt. Setzt man zu Thalliumbromid die nöthige Menge Bromür, so erhält man schöne gelbe Krystalle von der Zusammensetzung

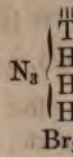
$$Tl_2Br_4 = Tl_2Br_3, TlBr.$$

Behandelt man diese mit Wasser, so erhält man ein rothes Salz von der Zusammensetzung $Tl_4Br_6 = TlBr_3, 3.TlBr$, welches sich bei weiterer Berührung mit Wasser selbst wieder in Bromür zersetzt.

Mit Bromammonium giebt das Thalliumbromid eine Verbindung $TlBr_3, NH_4Br + 10HO$.

Eine der obigen ammoniakhaltigen Chloridverbindung

entsprechende Bromidverbindung erhält man auf Zusatz einer alkoholischen concentrirten Lösung von Thalliumbromid zu alkoholischer Ammoniaklösung als weissen Niederschlag, der aber bald gelb wird. Er hat die Formel: $TlBr, 3.NH_3$ oder



Jodthallium-Jodkalium erhielt ich aus Thalliumjodür und jodhaltiger Jodkaliumlösung in alkoholischer Lösung. Die dunkelgranatrothen Krystalle zersetzen sich schon bei 50—60°, sowie durch Wasser, und haben die Zusammensetzung TlJ_3, KJ.

9) Kalicin (natürliches doppelt-kohlensaures Kali).

F. Pisani (Compt. rend. t. **60**, p. 918) fand in der Adam'schen Sammlung unter dem Namen kohlensaures Kali ein Mineral, welches sich nicht an der Luft veränderte. Die Analyse zeigte, dass es doppelt-kohlensaures Kali ist, und der Verf. nennt es daher *Kalicin*. Es fand sich bei Chypis im Canton Wallis unter einem abgestorbenen Baum und ist also ein ähnliches Product neuerer Bildung wie der Struvit. Der Kalicin bildet salzige Massen, die aus einer Unzahl sehr kleiner Krystalle bestehen und Ueberbleibsel von Holzfasern einschliessen; er ist durchsichtig und gelblich gefärbt. Im Kolben giebt der Kalicin Wasser und riecht nach Pflanzenstoffen; er färbt die Flamme violet, ist löslich in Wasser und braust mit Säuren auf. Die Analyse führte zur Formel: $KO, 2CO_2 + HO$.

		Sauerstoff.	Verhältniss.
Kali	42,60	7,2	1
Kohlensäure	42,20	30,7	4
Kohlensaurer Kalk	2,50		
Kohlensaure Magnesia	1,34		
Sand u. organ. Stoffe	3,60		
Wasser	7,76	6,9	1
	100,00		

10) Der erbsenförmige Limonit von Ivaro

am Oedenburger See in Ungarn, von welchem man annimmt, dass er meteorischen Ursprungs ist, weil man sogar den Tag des Falls (10. Aug. 1841) kennt, ist von Redtenbacher, dann von Rammelsberg analysirt worden und besteht nach diesen aus Sand, Eisen- und Manganoxyd, Wasser und ein wenig kohlensaurem Kalk und Thonerde.

Pisani (Compt. rend. t. **60**, p. 919) hat denselben aufs Neue analysirt und namentlich dabei auf etwa vorhandenes Kobalt und Nickel geprüft. Die Analyse ergab denn auch kleine Mengen dieser gewöhnlichen Bestandtheile der meisten Aerolithen und es herrscht demnach kein Zweifel mehr über den Ursprung dieses Limonits. Derselbe besteht aus Körnern von 4—10 Mm. Durchmesser und concentrischer Structur, ist gelblichbraun, mit ockergelben Stellen, das Pulver braun. Er giebt im Kolben Wasser und löst sich in Salzsäure unter Entwickelung von Chlor und Zurücklassung von Sand und Thon. Die erhaltenen Zahlen stimmen fast genau mit den von Rammelsberg angegebenen:

Thoniger Sand	58,90
Eisenoxyd	11,00
Manganoxyd	10,10
Kobalt- u. Nickeloxyd	0,85
Thonerde	3,70
Kalk	1,45
Magnesia	0,72
Wasser	13,06
	99,78

---

11) Ueber elektrolytisch dargestellten Sauerstoff.

Wenn man schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser elektrolytisch zersetzt, so erhält man bekanntlich Sauerstoff, der auf das Schönbein'sche Papier nicht einwirkt; dasselbe Resultat zeigt sich bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure $(SO_3)_2HO$ oder Nordhäuser Schwefelsäure, nur erscheint dabei an der negativen Elektrode Schwefel. Dagegen liefert verdünnte Schwefelsäure, wie sie in den *Laboratorien* gebräuchlich ist, stark ozonisirten *Sauerstoff.*

Diese Erscheinungen veranlassten E. Saint-Edme (Compt. rend. t. **59**, p. 291) zu Versuchen mit anderen Sauerstoffsäuren und mit Basen.

Chromsäure schmilzt und zersetzt sich unter dem Einfluss des elektrischen Stroms, der entwickelte Sauerstoff reagirt aber nicht auf das Papier, auch Wasser, welches nur ein Paar Krystalle eines Chromsalzes gelöst enthält, giebt dasselbe Resultat; dagegen liefert mit Chromsäure gesättigtes Wasser activen Sauerstoff, und ebenso ist der beim Glühen von Chromsäure entwickelte Sauerstoff activ ($2.CrO_3 = Cr_2O_3 + O_3$).

Glasige Phosphorsäure, PO_5,HO, schwach befeuchtet, so dass die Krystalle leitend werden, schmilzt und zersetzt sich durch den elektrischen Strom, der entwickelte Sauerstoff ist activ. Lösungen dieser Säure, selbst sehr concentrirte, geben gewöhnlichen Sauerstoff.

Durch Alkohol gereinigtes Kali oder Natron verhält sich ganz ähnlich. Schwach befeuchtetes KO,HO oder NaO,HO giebt activen, Lösungen der Basen geben gewöhnlichen Sauerstoff.

Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dass der aus binären Verbindungen durch Elektrolyse abgeschiedene Sauerstoff nicht ozonisirt ist. Ozon tritt nur auf, wenn die zersetzende Wirkung der Elektricität eine doppelte chemische Affinität zu überwinden hat, z. B. in den vorliegenden Fällen die Affinität zwischen Sauerstoff und Wasserstoff, und dann die zwischen Wasser und Säure oder Base.

Auch könnte man darnach sagen: Ozon ist Sauerstoff in einem anderen dynamischen Zustand und kein chemisch oder physikalisch veränderter.

Berichtigungen zu Bd. 91, p. 296—316.

Pag. 304 Z. 6 v. o. lies: **Zymom nach Taddei**, statt: Zymann und Taddei.
„ „ Z. 14 v. u. lies: **Reissbesen**, statt: Besen von Reissstroh.
„ 302 Z. 18 v. o. lies: **den Schwefel** statt: und
„ 306 Z. 20 v. o. lies: **bis dahin bekannten**, statt: bis dahin nicht bekannten.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.